

(11)

Offenlegungsschrift 23 58 504

(21)

Aktenzeichen: P 23 58 504.8-44

(22)

Anmeldetag: 23. 11. 73

(43)

Offenlegungstag: 28. 5. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die in ihren Hauptketten
zweiwertige Hydantoinringe enthalten

(71)

Anmelder:

Teijin Ltd., Osaka (Japan)

(74)

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72)

Erfinder:

Iwata, Kaoru; Hara, Shigeyoshi; Hino, Tokio (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

2358504

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann

Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 225341

TELEX 529979

TELEGRAMME: ZUMPAT

POSTSCHECKKONTO:

MÜNCHEN 91139-809, BLZ 70010080

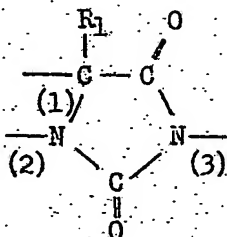
BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER
KTO.-NR. 397997, BLZ 70030600B. MÜNCHEN 2,
BRÄUHAUSSTRASSE 4

97/P1

Case F-1151-K333

TEIJIN LIMITED, Osaka / JapanVerfahren zur Herstellung von Polymeren, die in ihrenHauptketten zweiwertige Hydantoinringe enthalten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die in ihren Hauptketten zweiwertige Hydantoinringe enthalten. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die in ihren Hauptketten zweiwertige Hydantoinringe der Formel



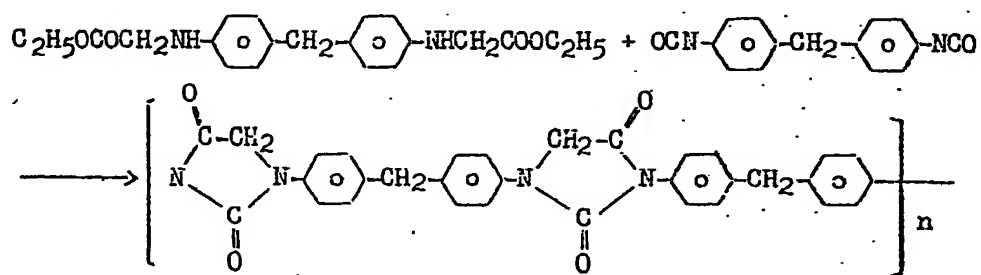
(IV)

enthalten, worin R₁ Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet, wobei der Ring mit der Hauptkette eines Polymeren über die Bindungen (1) und (3) oder (2) und (3) gebunden ist, und die verbliebenen Bindungen (2) oder (1), die nicht mit der Hauptkette gebunden sind, an ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest gebunden ist.

509822/0813

Einige solche Polymere, die zweiwertige Hydantoinringe in ihren Hauptketten enthalten, sind aufgrund ihrer breiten Brauchbarkeit z. B. als Lackierung (varnish) für elektrische Drähte bekannt, da sie eine ausgezeichnete Wärmestabilität, isolierende Eigenschaft und relativ hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln aufweisen (vgl. z. B. die US-Patentschriften 3 397 253 und 3 448 170).

Ein typisches bekanntes Verfahren zur Herstellung solcher Hydantoinring-enthaltenden Polymere kann z. B. durch die nachstehende Formel veranschaulicht werden



d.h., das Verfahren umfaßt die Umsetzung difunktioneller Glycinderivate mit Diisocyanat oder einem maskierten Diisocyanat wie Diphenylurethanderivate davon.

Jedoch sind Diisocyanate im allgemeinen aufgrund ihrer hohen Aktivität und Toxizität schwer zu handhaben. Gemäß dem vorstehenden bekannten Verfahren muß weiterhin eine Diaminkomponente zunächst über die Reaktion mit z. B. Phosgen in das Diisocyanat überführt werden und dann mit den difunktionellen Glycinderivaten umgesetzt werden. Somit sind nicht nur die brauchbaren Arten von Diisocyanaten beschränkt, sondern es kann auch keine Isocyanatgruppen enthaltende polyfunktionelle Verbindung verwendet werden, die gleichzeitig polyfunktionelle Gruppe oder Gruppen, die leicht mit der Isocyanatgruppe reagieren, wie z. B. die Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppe (-OH) enthält. Daher sind nach dem üblichen Verfahren die brauchbaren Arten der Isocyanate sehr beschränkt, was seinerseits große Be-

Schränkungen hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung der Hydantoinring-enthaltenden Polymere und der Arten der Produkte auferlegt.

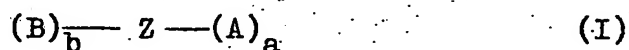
Demzufolge ist ein Ziel der Erfindung, ein neues Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren, die zweiwertige Hydantoinringe in ihren Hauptketten enthalten (solche Homo- und Copolymere werden im folgenden als "Hydantoinring-enthaltende Polymere" bezeichnet), ohne von Isocyanaten Gebrauch zu machen, bereitzustellen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zu schaffen, um nicht nur die verschiedenen Homo- oder Copolymeren, in denen mindestens zweiwertige organische Gruppen durch zweiwertige Hydantoinringe allein, kettenverlängert sind, leicht herzustellen, sondern auch eine außerordentlich große Vielzahl von Homo- oder Copolymeren leicht herzustellen, in denen die organischen Gruppen gegebenenfalls durch weitere Bindungsarten kettenverlängert sind, wie z. B. die Carbamid-Bindung ($-\text{CONH}-$), Carbimid-Bindung ($-\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} -$), Carbester-Bindung ($-\text{CO}-$), Carbonat-Bindung ($-\text{OCO}-$), Harnstoff-Bindung ($-\text{NH}-\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix}-\text{NH}-$) und Urethan-Bindung ($-\text{NH}-\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix}-\text{O}-$), und durch die Hydantoinringe; und dies mit relativ einfacher Ausrüstung.

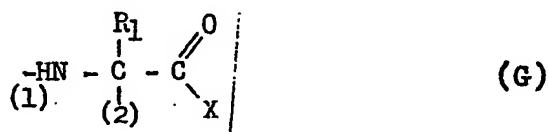
Viele weitere Ziele und Vorteile der Erfindung gehen aus der folgenden Beschreibung hervor.

Die vorstehenden Ziele und Vorteile der Erfindung werden dadurch erzielt, daß man miteinander umsetzt

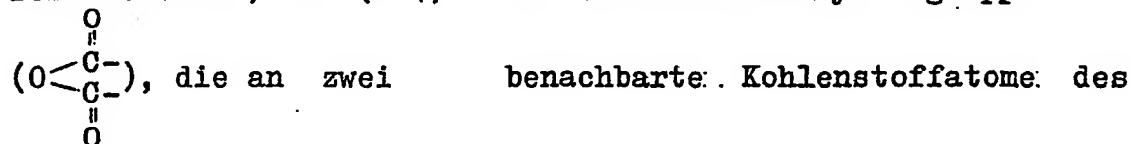
(1) polyfunktionelle Glycinderivate (I), enthaltend mindestens einen Glycinrest (G), ausgedrückt durch die Formel (I)



worin Z einen (a+b)-wertigen organischen Rest bedeutet, a eine positive ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, b eine positive ganze Zahl von 0 bis 5 darstellt, wobei (a+b) eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, A einen Glycinrest (G) wahlfreien Typs darstellt



worin R₁ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet und X ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus -OR', -SR', -NHR' und -N(R')₂ (wobei R' ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest darstellt), wobei der Rest mit der organischen Gruppe (Z) entweder durch die Bindung (-) (1) oder (2) gebunden ist, während die andere Bindung mit einem Wasserstoffatom oder einer einwertigen organischen Gruppe gebunden ist und B mindestens eine reaktive Gruppe (B) darstellt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (B-1) der primären Aminogruppe (-NH₂), (B-2) der Hydroxylgruppe (-OH), (B-3) der Carboxylgruppe oder Estergruppen davon, der Formel YOOC- (wobei Y ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) und (B-4) der Carbonsäureanhydridgruppe



organischen Rests (Z) gebunden ist und funktionellen Derivatgruppen davon

(2) in mindestens der gleichzeitigen Anwesenheit einer die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II), wenn B in der vorstehenden Formel (I), die das polyfunktionelle Glycinderivat darstellt, eine reaktive Gruppe außer der primären Aminogruppe (B-1) bedeutet, d.h. (B-2), (B-3) oder (B-4), wobei die polyfunktionelle Verbindung mindestens eine funktionelle Gruppe (F), die mit B (B-2, B-3 oder B-4) zur Reaktion gebracht werden kann, sowie mindestens eine primäre Ami-

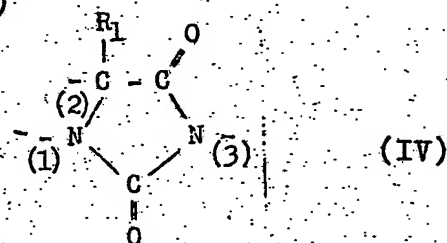
nogruppe (-NH₂) enthält, mit

(3) einem Diarylcarbonat (III) der Formel



die worin ϕ und ϕ' gleich oder verschieden sein können, jeweils einen einwertigen aromatischen Rest bedeuten, um

(4) die Polymere zu bilden, die in ihren Hauptketten die Hydantoinringreste der Formel (IV)

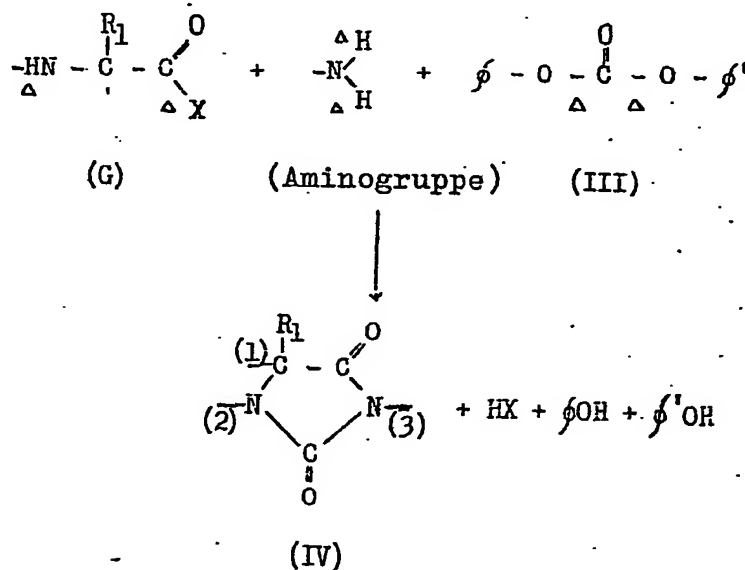


enthalten, worin die Bedeutungen von R₁ und den Bindungen (1), (2) und (3) dieselben sind, wie vorstehend bezüglich der Formel (IV) angegeben.

Wie vorstehend beschrieben, müssen erfindungsgemäß, wenn (i) B eine reaktive Gruppe außer der primären Aminogruppe (B-1) bedeutet, d.h. (B-2) die Hydroxylgruppe (-OH), (B-3) die Carboxylgruppe oder eine Estergruppe davon der Formel YOOC- (wobei Y ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) und/oder (B-4) die Carbonsäureanhydridgruppe ($O < \overset{\overset{CO-}{\parallel}}{C}$), die mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des organischen Restes (Z) gebunden ist, und eine Gruppe eines funktionellen Derivates davon, mindestens die folgenden drei Komponenten: (a) die polyfunktionellen Glycinderivate (I), (b) die die primäre Aminogruppe enthaltende polyfunktionelle Verbindung (II) und (c) das Diarylcarbonat (III) miteinander umgesetzt werden. Wenn jedoch (ii) B in der Formel (I) die primäre Aminogruppe (-NH₂) bedeutet, können nur zwei der vorstehenden Komponenten, d.h. (a) das polyfunktionelle Glycinderivat (I) und (c) das Diarylcarbonat (III) miteinander umgesetzt werden, wobei die Gegenwart der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II) nicht notwendig bzw. wesentlich ist.

Im Grunde erfolgt die erfindungsgemäße Reaktion zwischen dem Glycinrest (G), der primären Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) und dem Diarylcarbonat (III), um gemäß der folgenden Reaktionsformel (1) den Hydantoinring (IV) zu bilden.

Reaktionsformel (1)



(R₁ und die Bindungen (1), (2) und (3) haben die vorstehende Bedeutung und die Dreiecksmarkierungen bezeichnen die aktiven Stellen); der so gebildete Hydantoinring bzw. die so gebildeten Hydantoinringe treten in die Hauptkette des Polymeren ein.

Somit ist für die Bildung des Hydantoinringes oder der-ringe die gleichzeitige Anwesenheit der primären Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) mit dem Glycinrest (G) und dem Diarylcarbonat (III) im erfindungsgemäßen Reaktionssystem wesentlich. Wenn die polyfunktionellen Glycinderivate (I) sowohl den Glycinrest (G) als auch die primäre Aminogruppe (B-1) enthalten, ist es daher möglich die Hydantoinring-enthaltenden Polymere durch Reaktion der Glycinderivate (I) mit dem Diarylcarbonat (III) allein herzustellen. Andernfalls ist es notwendig, eine mindestens zweiwertige polyfunktionelle Verbindung (II), die die primäre Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) enthält, dem Reaktionssystem zuzugeben, um die gegensei-

tige Reaktion mindestens der drei Komponenten, d.h. der polyfunktionellen Verbindung (II), der polyfunktionellen Glycinderivate (I) und des Diarylcarbonats (III) zu bewirken, unter Bildung des Hydantoinringes und unter Förderung der Polymerisationsreaktion der aus den Dreien gebildeten Verbindung.

Der Ausdruck "polyfunktionell", wie er in der vorliegenden Beschreibung verwendet wird, bedeutet, daß die Verbindung 2 bis 6 funktionelle Gruppen enthält, d.h. Gruppen, die unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht werden können, wie durch die Summe von (a+b), z. B. in der vorstehenden Formel (I) angegeben, welche eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 ist.

Als polyfunktionelle Glycinderivate-Komponente, die von der Formel (I) umfaßt werden, wird insbesondere mindestens ein polyfunktionelles Glycinderivat ausgewählt aus den folgenden Gruppen, vorzugsweise verwendet:

(I-1) Polyfunktionelle Verbindungen jeweils enthaltend mindestens 2 Glycinreste (G) (I-1) (in diesem Falle ist "b" gleich 0 in der Formel (I) und "a" eine positive ganze Zahl von 2 bis 6);

(I-2) Polyfunktionelle Verbindungen jeweils enthaltend mindestens 1 Glycinrest (G) und mindestens eine primäre Aminogruppe ($-NH_2$) im Molekül (I-2) (in der Formel (I) bedeutet "A" den Glycinrest (G) und "B" bedeutet die primäre Aminogruppe (B-1); und

(I-3) Polyfunktionelle Verbindungen jeweils enthaltend mindestens einen Glycinrest (G) und mindestens eine reaktive Gruppe, ausgewählt unter den folgenden: (a) Hydroxylgruppe ($-OH$), (b) Carboxylgruppe oder Ester davon, ausgedrückt durch die Formel $YOO-$ (wobei Y ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) und (c) Carbonsäureanhydridgruppe ($O \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$) und funktionelle Derivatgruppen davon, die mit den zw i benachbarten Kohlenstoffatomen des organischen Restes (Z) gebunden sind.

(Im Fall von (I-3) bedeutet "A" in der Formel (I) den Glycinrest (G); und "B" eine reaktive Gruppe, die (B-2), (B-3) und (B-4), jedoch nicht die primäre Aminogruppe (B-1) sein kann).

Ferner wird bezüglich der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II) mindestens ein Bestandteil aus den folgenden Gruppen bevorzugt:

(II-1) Polyamine jeweils enthaltend im Molekül mindestens zwei primäre Aminogruppen ($-\text{NH}_2$),

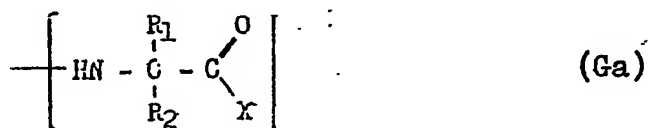
(II-2) Aminohydroxylverbindungen jeweils enthaltend im Molekül mindestens eine primäre Aminogruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$) und

(II-3) Aminocarbonsäurederivate jeweils enthaltend im Molekül mindestens eine primäre Aminogruppe und mindestens eine Carboxylgruppe oder eine Estergruppe davon der Formel $\text{YOO}-$ (wobei Y Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet).

Im folgenden werden einige der bevorzugten Typen des erfindungsgemäßen Verfahrens erläutert:

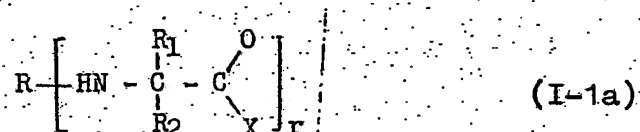
Typ 1

Die Glycinreste, die von der Formel (G) umfaßt werden, können in den folgenden zwei Typen (Ga) und (Gb) unterteilt werden:



Die durch die vorstehende Formel (Ga) und (Gb) ausgedrückten Glycinreste werden mit den organischen Gruppen über die vorstehend gezeigten freien Bindungen gebunden.

Demzufolge können bevorzugte Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden polyfunktionellen Glycinderivate durch die Formeln (I-1a) und (I-1b) ausgedrückt werden



worin R einen r-wertigen organischen Rest bedeutet, R₁ und X die bezüglich der Formel (G) angegebenen Bedeutung haben, R₂ für ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest steht und r eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt und



worin R, R₁, r und X die bezüglich der Formel (I-1a) angegebene Bedeutung haben und R₂ für ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest steht.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Typ 1 wird mindestens eins der polyfunktionellen Glycinderivate der vorstehenden Formel (I-1a) oder (I-1b) mit mindestens einem der Polyamine der Formel (II-1)



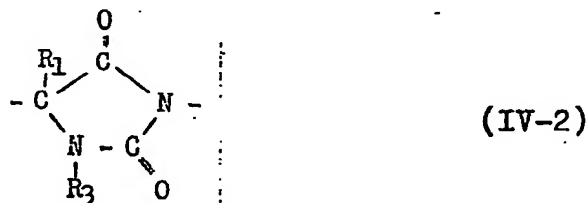
worin R' einen s-wertigen organischen Rest bedeutet und s eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt und einem Diarylcarbonat der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben, unter Erwärmen umgesetzt, wobei die Anzahl der Mole des Diarylcarbonats dem kleineren der beiden Werte r oder s mindestens gleich ist. Durch diese Reaktion werden Polymere erhalten, die die zweiwertigen Hydantoingruppen der Formel



oder



enthalten, worin R_1 , R_2 und R_3 die vorstehenden Bedeutungen haben.

In der vorstehenden Reaktion von Typ 1, die dem erfindungsgemäßen Verfahren angehört, wird die Mol-Anzahl bzw. die Anzahl der Mole der Glycinreste (Ga) oder (Gb) in der Formel (I-1a) oder (I-1b) im wesentlichen gleich derjenigen des primären Amins im Polyamin der Formel (II-1) gesetzt und ferner wird eine Mol-Anzahl bzw. eine Mol-Menge an Diarylcarbonat (III) eingesetzt, die mindestens derjenigen des Glycinrestes (Ga) oder (Gb) gleich ist, um die gegenseitige Reaktion der drei Komponenten zu bewirken, d.h. der polyfunktionellen Glycinderivate (I-1a oder I-1b), des Polyamins (II-1) und des Diarylcarbonats (III) unter Bildung der vorstehenden Hydantoinring-enthaltenden Polymeren.

Gemäß bevorzugter Ausführungsformen ist " r " in der Formel (I-1a) oder (I-1b) eine positive ganze Zahl von 2 bis 4, insbesondere 2. Wenn " r " 3 oder mehr ist, nehmen die erhaltenen Hydantoinring-enthaltenden Polymere eine netzförmig oder quervernetzte

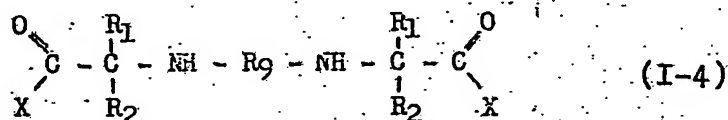
Struktur, und wenn "r" 2 ist, im wesentlichen eine lineare Struktur an.

Im erfindungsgemäßen Verfahren vom Typ 1 ergibt insbesondere das nachstehend beschriebene vom Typ 1-1 vorteilhafte Ergebnisse.

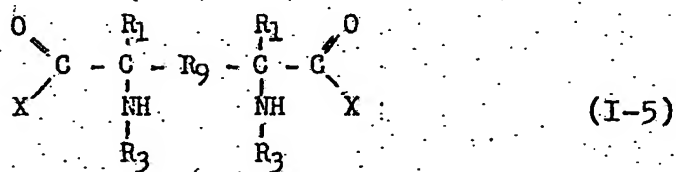
Typ 1-1

Gemäß dem Typ 1-1 werden

(1) Bis-Glycinderivate der Formel (I-4) oder (I-5)



worin R_1 , R_2 und X die bezüglich der Formel (I-1a) angegebene Bedeutung haben und R_9 einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet, oder



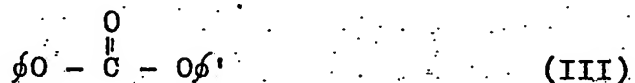
worin R_1 , R_3 und X die vorstehend bezüglich der Formel (I-1b) angegebene Bedeutung haben und R_9 die bezüglich der Formel (I-4) angegebene Bedeutung hat,

(2) ein Diamin der Formel (II-1a)



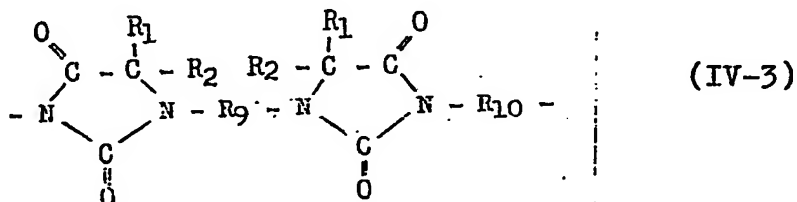
worin R_{10} einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet und

(3) ein Diarylcarbonat der Formel (III)

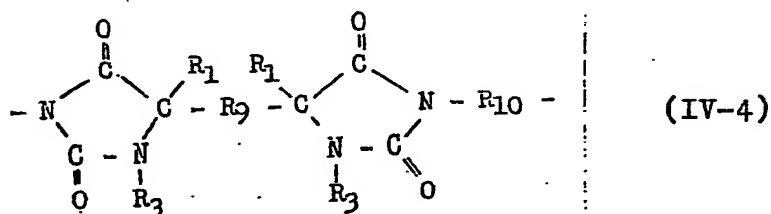


worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben, unter Erwärmen

miteinander umgesetzt, um im wesentlichen lineare Hydantoinring-enthaltende Polymere herzustellen, die aus sich wiederholenden Struktureinheiten der Formel (IV-3) oder (IV-4) zusammengesetzt sind:



oder

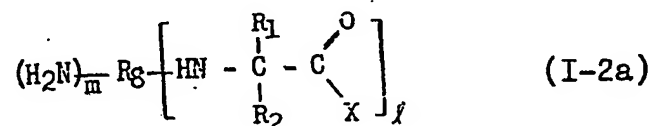


(in diesen Formel haben R_1 , R_2 , R_3 , R_9 und R_{10} die vorstehende Bedeutung.

Wie bereits erwähnt, werden im vorstehenden Verfahren vom Typ (1-1) im wesentlichen equimolare Mengen der Bis-Glycinderivate der Formel (I-4) oder (I-5) und des Diamins der Formel (II-1a) verwendet und das Diarylcarbonat (III) wird in einer Mol-Menge von mindestens dem zweifachen^{der} der bis-Glycinderivate verwendet, um günstige Ergebnisse zu erhalten.

Typ 2

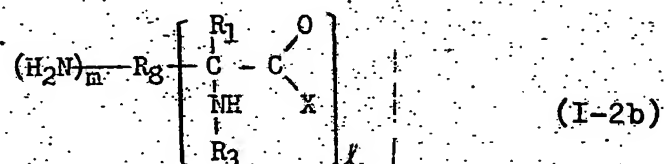
In einem weiteren bevorzugten Typ des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Glycinderivate der Formel (I-2a) oder (I-2b)



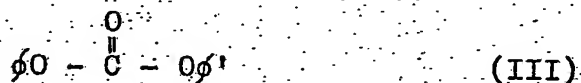
worin R_1 und R_2 jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest bedeuten, R_8 einen (m+1)-wertigen* organischen

* 1 und 2 sind gleichbedeutend in der vorliegenden Beschreibung

Rest bedeutet, l und m jeweils eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen, wobei die Summe von $l + m$ eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 ist und X dieselbe Bedeutung wie bezüglich der Formel (G) angegeben, besitzt, oder



worin R_1 , R_8 , X , m und l die bezüglich der Formel (I-2a) angegebene Bedeutung haben und R_3 Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet, mit dem Diarylcarbonat der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben, in einer Mol-Menge bzw. Mol-Anzahl, die mindestens gleich "l" oder "m", dem geringeren von beiden ^{ist} (offensichtlich wird, wenn "l" gleich "m" ist, Diarylcarbonat in einer Mol-Menge von mindestens gleich einem der beiden verwendet), unter Erwärmen ungesetzt, um Polymere herzustellen, die in den Hauptketten zweiwertige Hydantoinringe enthalten, die durch die Formel (IV-1) oder (IV-2)



oder



ausgedrückt werden können, worin R_1 , R_2 und R_3 die vorstehende Bedeutung haben.

Im vorstehenden Verfahren vom Typ 2 sind sowohl der Glycinrest (Ga) oder (Gb), als auch die primäre Aminogruppe ($-NH_2$) in den polyfunktionellen Glycinderivaten (I-2a) oder (I-2b) enthalten. Demzufolge schreitet die Polymerisation und die Bildung der Hydantoinringe (IV-1) oder (IV-2) ohne Zugabe der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II) fort.

Wenn in der vorstehenden beschriebenen Reaktion "l" größer als "m" ist, enthält das gebildete Polymere restliche Glycinreste (Ga) oder (Gb). Ein so gebildetes Oligomeres oder Polymeres mit einem geeigneten Polymerisationsausmaß kann dem Endgebrauch, wie es ist, zugeführt werden oder gewünschtenfalls können die restlichen Glycinreste (Ga) oder (Gb) weiter in eine andere Form umgewandelt werden oder weiter mit der die primäre Aminogruppe enthaltenden Verbindung und Diarylcarbonat (III) unter Bildung von Hydantoinringen umgesetzt werden.

In ähnlicher Weise werden, wenn "m" größer ist als "l" Hydantoinring-enthaltende Polymere erhalten, die auch primäre Aminogruppen enthalten, die so wie sie sind dem Endgebrauch zugeführt werden können oder in eine andere gewünschte Form weiter umgewandelt werden können.

Wenn "m" gleich "l", werden der Glycinrest (Ga) oder (Gb) und die primäre Aminogruppe in dem Glycinderivat im wesentlichen äquimolar und durch die Reaktion mit dem Diarylcarbonat (III) beteiligen sich im wesentlichen all diese Gruppen bei der Bildung der Hydantoinringe (IV-1) oder (IV-2). Offensichtlich ist es auch möglich, in den vorstehenden Fällen das $l > m$ oder $m > l$ durch quantitative Einstellung der Ausgangszusammensetzung des Reaktionssystems, um die Glycinreste (Ga) oder (Gb) und die primären Aminogruppen ($-NH_2$) im wesentlichen äquimolar zu machen, zu bewirken, daß alle im Reaktionssystem anwesenden Glycinreste

(Ga) oder (Gb) und primäre Aminogruppen ($-\text{NH}_2$) an der Hydantoinringbildungsreaktion teilhaben.

Das vorstehend beschriebene Verfahren vom Typ 2 ist ein Polymerisationsverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die polyfunktionellen Glycinderivate (I-2a) oder (I-2b) in ihren Molekülen sowohl den Glycinrest (Ga) oder (Gb) als auch die primäre Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) enthalten, und daß bei der Reaktion mit dem Diarylcarbonat (III) die Glycinreste und die primären Aminogruppen unter Selbstkondensation Hydantoinringe bilden und gleichzeitig polymerisieren. Ein solches Verfahren zur Herstellung von Hydantoinring-enhaltenden Polymeren ist nach den bekannten Verfahren unter Verwendung von Isocyanaten absolut unmöglich, da das Isocyanat mit den Amino- oder Iminogruppen in den Glycinderivatresten reagiert.

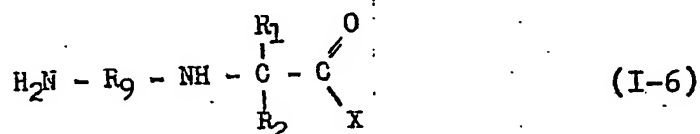
Ein auffallender, dem Verfahren vom Typ 1 (einschließlich des Typs 1-1) und vom Typ 2 (einschließlich des später beschriebenen Typs 2-2) gemeinsamer Vorteil liegt auch darin, daß Polymere mit verschiedenen Polymerisationsausmaßen zwischen Oligomeren und Hydantoinring-enhaltenden Polymeren mit hohem Polymerisationsausmaß mit guter Kontrolle durch solche Verfahrensweisen hergestellt werden können, wie z. B. Einstellen der Mol-Menge bzw. Anzahl der Mole der zu verwendenden polyfunktionellen Glycinderivate und des Polyamins oder Einstellung des Verhältnisses von "r" zu "s" (Verfahren vom Typ 1); oder Einstellen des Verhältnisses von "l" zu "m" oder durch weitere Zugabe anderer Polyamine oder Polyglycine usw. (Verfahren vom Typ 2); um das Verhältnis der gesamten Mol-Menge der im Reaktionssystem anwesenden Glycinreste, zu derjenigen der primären Aminogruppen zu regeln. Je mehr z. B. die Gesamt-Mol-Menge des Glycinrestes (Ga) oder (Gb) und der primären Aminogruppen beieinander liegen, desto höher wird der Polymerisationsgrad des Produktes. Je größer dagegen der Unterschied zwischen den beiden ist, desto niedriger wird das Polymerisationsausmaß.

Somit können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vom Typ 1 und 2 Hydantoinring-enthaltende Polymere oder Oligomere von gewünschtem Polymerisationsausmaß gebildet werden, die dem Endgebrauch so wie sie sind zugeführt werden können oder gewünschtenfalls in Polymere mit höherem Polymerisationsausmaß in jeder wahlfreien Stufe überführt werden können.

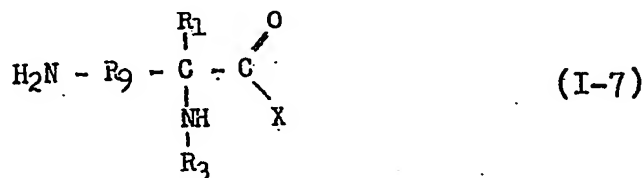
Weiterhin wird das Verfahren vom Typ 2 vorzugsweise mit solchen Glycinderivaten (I-2a) oder (I-2b) durchgeführt, worin die Summe von "l" plus "m" 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3, beträgt. Wenn unter anderem "l" gleich 1 und "m" gleich 1, bilden solche difunktionelle Glycinderivate, wie sie mit dem Diarylcarbonat (III) umgesetzt werden, im wesentlichen lineare Hydantoinring-enthaltende Polymere unter Selbstkondensation, wodurch sehr vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden. Ein solches Vorgehen wird nachstehend als Verfahren vom Typ 2-2 beschrieben.

Typ 2-2

Bei der erfindungsgemäßen Ausführungsform dieses Typs werden die Glycinderivate der Formel (I-6) oder (I-7)



worin R_1 , R_2 , R_9 und X die bezüglich der Formel (I-4) angegebene Bedeutung haben oder

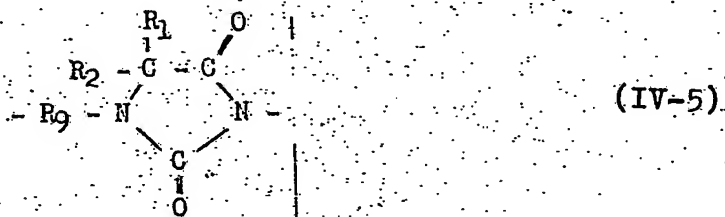


worin R_1 , R_3 , R_9 und X die bezüglich der Formel (I-5) angegebene Bedeutung haben, unter Erwärmen mit einer dazu mindestens

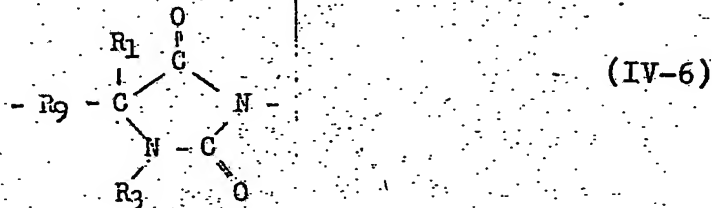
äquimolaren Menge des Diarylcarbonats der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben, umgesetzt, unter Bildung von im wesentlichen linearen Hydantoinring-enthaltenden Polymeren, die aus sich wiederholenden Struktureinheiten der Formel (IV-5) oder (IV-6)



oder



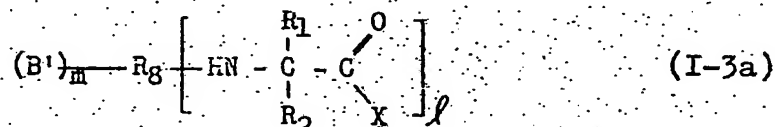
zusammengesetzt sind, worin R_1 , R_2 , R_3 und R_9 die vorstehende Bedeutung haben.

Die einzigartigen Merkmale und Vorteile des vorstehenden Verfahrens vom Typ 2-2 entsprechen den bezüglich des Verfahrens vom Typ 2 beschriebenen.

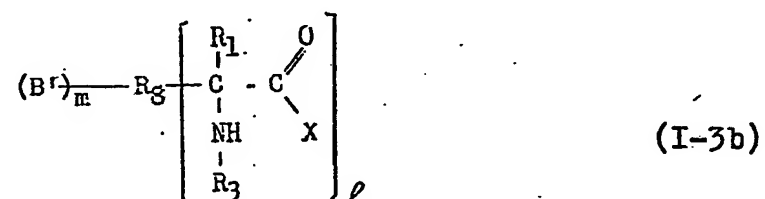
Typ 3

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man

- (1) die polyfunktionellen Glycinderivate (I-3a) oder (I-3b)



worin R_1 , R_2 , R_3 , X , m und l die bezüglich der Formel (I-2a) angegebene Bedeutung haben und B' mindestens eine Art einer reaktiven Gruppe ist, ausgewählt unter (a) Hydroxylgruppe ($-OH$), (b) $YOOC-$ (wobei Y ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) und (c) Carbonsäureanhydridgruppe ($O \begin{smallmatrix} \diagup CO- \\ \diagdown CO- \end{smallmatrix}$), die an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des organischen Restes R_3 gebunden ist oder funktionelle Derivatgruppen davon, oder



worin R_1 , R_3 , R_3 , X , m und l die bezüglich der Formel (I-2b) angegebene Bedeutung haben und B' die bezüglich der Formel (I-3a) angegebene Bedeutung hat, mit

(2) mindestens einer die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (II-1) Polyamin, enthaltend mindestens 2 primäre Aminogruppen ($-NH_2$), (II-2) Aminohydroxylverbindung, enthaltend mindestens eine primäre Aminogruppe ($-NH_2$) und mindestens eine Hydroxylgruppe ($-OH$) und (II-3) Aminocarbonsäurederivate, enthaltend mindestens eine primäre Aminogruppe ($-NH_2$) und mindestens eine der durch die Formel $YOOC-$ umfaßten Gruppen (wobei Y Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) und

(3) einem Diarylcarbonat der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' , die gleich oder verschieden sein können, jeweils einen einwertigen aromatischen Rest bedeuten, in einer Mol-Menge mindestens gleich derjenigen des Glycinrestes ("1" in der vorstehenden Formel (I-3a) oder (I-3b) oder d rjenigen der primären Aminogruppen in der die primäre Aminogruppe nthal-

tenden polyfunktionellen Verbindung (II-1, II-2 oder II-3), welche die geringere von beiden ist,

(4) unter Erwärmen umgesetzt, um

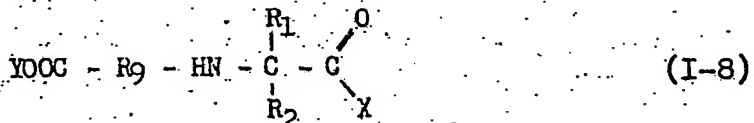
(5) Polymere zu bilden, die in ihren Hauptketten zweiwertige Hydantoinringe der angegebenen Formel (IV-1) oder (IV-2) zu bilden.

Die Summe von "m" plus "l" ist in der vorstehenden Formel (I-3a) oder (I-3b) vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2. Im vorstehenden Verfahren vom Typ 1 können die Glycinderivate, in denen "r" 2 bedeutet mit Vorteil gleichzeitig mit nicht mehr als 40 Molprozent davon, insbesondere nicht mehr als 20 Molprozent davon, anderer Glycinderivate bzw. eines anderen Glycinderivates, worin "r" 3 bedeutet, verwendet werden. In ähnlicher Weise kann auch in den Verfahren vom Typ 2 und Typ 3 die erste Komponente, bei der (m+1) 1 ist, gleichzeitig mit nicht mehr als 40 Molprozent, insbesondere 20 Molprozent davon, eines anderen Glycinderivats bzw. anderer Glycinderivate, in denen (m+1) 3 ist, mit Vorteil zur Bildung der Hydantoinring-enthaltenden Polymere verwendet werden.

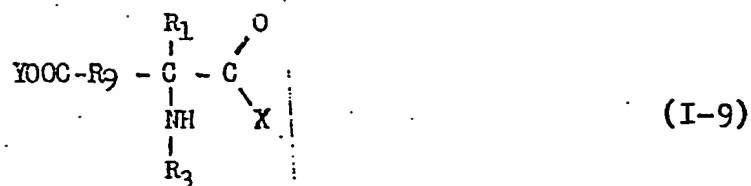
Beim Verfahren vom Typ 3 unter Verwendung von polyfunktionellen Glycinderivaten der Formel (I-3a) oder (I-3b), enthaltend andere reaktive Gruppen, außer der primären Aminogruppe (d.h. B-2, B-3 oder B-4) und Glycinreste (Ga) oder (Gb), werden insbesondere die Ausführungsformen vom Typ 3-1 und 3-2 bevorzugt.

Typ 3-1

(1) Glycinderivate der Formel (I-8) oder (I-9)



worin R_1 , R_2 , R_9 , Y und X die vorstehende Bedeutung haben, oder



worin R_1 , R_3 , R_9 , Y und X die vorstehende Bedeutung haben,

(2) mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende polyfunktionelle Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Diamin der Formel (II-1a)



worin R_{10} einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet und einer Aminohydroxylverbindung der Formel (II-2a)



worin R_{10} die bezüglich der Formel (II-1a) angegebene Bedeutung hat und

(3) ein Diarylcarbonat der Formel (III)



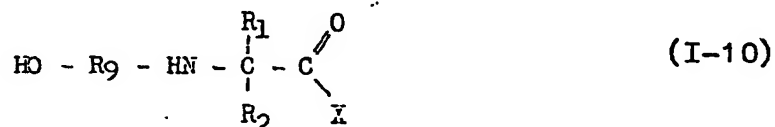
worin ϕ und ϕ' die angegebene Bedeutung haben,

(4) werden miteinander umgesetzt,

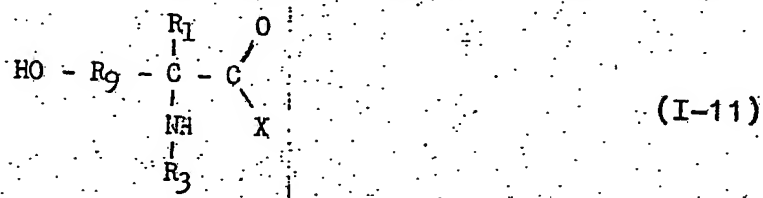
(5) um ein im wesentlichen lineares Hydantoinring-enhaltendes Copolymeres herzustellen.

Typ 3-2

(1) Glycinderivate der Formel (I-10) oder (I-11)

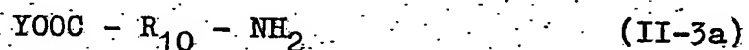


worin R_1 , R_2 , R_9 und X die vorstehende Bedeutung haben oder

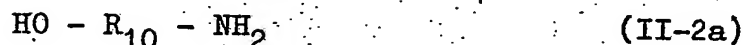


worin R_1 , R_3 , R_9 und X die vorstehende Bedeutung haben,

(2) eine primäre Aminogruppe enthaltende polyfunktionelle Verbindung der Formel (II-3a) oder (II-2a)

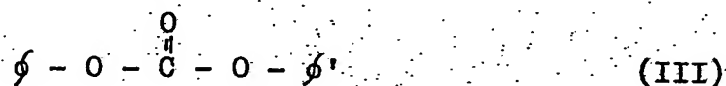


oder



worin Y und R_{10} die vorstehende Bedeutung haben und

(3) ein Diarylcarbonat der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben,

(4) werden miteinander umgesetzt,

(5) um ein im wesentlichen lineares Hydantoinring-enhaltendes Copolymeres herzustellen.

Das Verfahren vom Typ 3 (einschließlich der vorstehenden Typen 3-1 und 3-2) gemäß der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die polyfunktionellen Glycinderivate (I-3a) oder (I-3b) außer mindestens einem Glycinrest (Ga) oder (Gb) mindestens eine reaktive Gruppe (B') enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, wie sie bezüglich der Formel (I-3a) oder Formel (I-3b) definiert wurde:

(a) Hydroxylgruppe, (b) Carboxylgruppe oder Estergruppen davon und (c) Carbonsäureanhydridgruppe oder funktionelle Derivatgruppen davon.

Demzufolge ist es im Verfahren vom Typ 3 notwendig, neben den

Glycinderivaten (I-3a) oder (I-3b) und dem Diarylcarbonat, mindestens eine, eine primäre Aminogruppe enthaltende polyfunktionelle Verbindung (II) zu verwenden. Als solche Aminogruppen enthaltende polyfunktionelle Verbindung (II) wird eine Verbindung verwendet, die enthält: (i) mindestens zwei primäre Aminogruppen oder (ii) mindestens eine primäre Aminogruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe (E), die keine primäre Aminogruppe ist, und mit der reaktiven Gruppe (B') der Formel (I-3a) oder (I-3b) zur Reaktion gebracht werden kann.

Bevorzugte Beispiele für funktionelle Gruppen (E) umfassen: (E-1) die Hydroxylgruppe (-OH), (E-2) die Carboxylgruppe oder Estergruppen davon, umfaßt durch die Formel $YOO\text{C}-$ (wobei Y für ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht, und (E-3) die Carbonsäureanhydridgruppe ($O\begin{smallmatrix} \diagup CO- \\ \diagdown CO- \end{smallmatrix}$), die an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden ist oder funktionelle Derivatgruppen davon.

Insbesondere werden (E-1) oder (E-2), d.h. die Hydroxylgruppe, die Carboxylgruppe und Estergruppen davon bevorzugt.

In einem solchen erfindungsgemäßen Verfahren von Typ 3 reagiert das Diarylcarbonat nicht nur mit dem Glycinrest (Ga) oder (Gb) der polyfunktionellen Glycinderivate (I-3a) oder (I-3b) und der primären Aminogruppe der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II-1, II-2, II-3, II-1a oder II-2a), um den Hydantoinring zu bilden, sondern es reagiert auch mit der Carboxylgruppe oder Estergruppe davon in den Glycinderivaten (I-3a) oder (I-3b) und/oder der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II-3) oder (II-3a), um hochaktive Arylester ($\phi OOC-$ oder $\phi' OOC-$) zu bilden. Ferner wird angenommen, daß das Diarylcarbonat (III) auch mit der primären Aminogruppe ($-NH_2$), in der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II-1, II-2 oder II-3) reagiert, unter Bildung von Arylurethan ($\phi OC-NH-$), welches z. B. gegenüber der Carboxylgruppe eine höhere Reaktivität aufweist

als die primäre Aminogruppe.

So weisen z. B. nach dem Verfahren vom Typ 3 die Carboxylgruppen oder Estergruppen davon in den Glycinderivaten (I-3a) oder (I-3b) und/oder der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionalen Verbindung (II-1, II-2 oder II-3) eine erhöhte Aktivität auf, um die Bildung der Carbamidbindung ($-\text{CONH}-$) oder der Carbesterbinding ($-\text{CO}-$) durch die Reaktion mit der primären Aminogruppe oder Hydroxylgruppe zu beschleunigen. Gleichzeitig wird die Reaktivität der primären Aminogruppen durch die Bildung des vorstehenden Arylurethans in ähnlicher Weise erhöht und demzufolge wird mit Vorteil die Bildung der Carbamidbindung ($-\text{CONH}-$) weiter beschleunigt.

Wenn das Diarylcarbamat (III) dem Reaktionssystem in einer Menge im Überschuß über die für die Bildung des Hydantoinringes notwendige Menge zugegeben wird, und auch überschüssige primäre Aminogruppen über die für die Hydantoinringbildung benötigten im System anwesend sind, wird das überschüssige Diarylcarbonat mit den überschüssigen primären Aminogruppen und auch mit den Hydroxylgruppen unter Beteiligung bei der Bildung der Harnstoffbindung ($-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-$) und Urethanbindung ($-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$) reagieren.

Wenn demgegenüber die Glycinderivate (I-3a) oder (I-3b) und/oder die die primäre Aminogruppe enthaltende polyfunktionelle Verbindung (II) die Carbonsäureanhydridgruppe ($\text{O} < \overset{\text{CO}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}} >$) oder funktionelle Derivatgruppen davon enthalten, läuft die Reaktion solcher Gruppen mit den primären Aminogruppen unter Bildung der Carbimidbindung sehr glatt und es ist daher nicht nötig, einen besonderen Überschuß an Diarylcarbonat (III) zur Beschleunigung der Reaktion einzusetzen. Jedoch kann auch in diesem Fall das Diarylcarbonat als Dehydratisierungsmittel für das bei der Bildung der Carbimidbindung als Nebenprodukt gebildete Wasser dienen.

Demzufolge wird bei der Durchführung des Verfahrens vom Typ 3

die Menge des zu verwendenden Diarylcarbonats (III) unter in Betrachtziehung dieser Wirkung des Diarylcarbonats (III) bestimmt. Wenn z. B. erwünscht ist, ein Hydantoinring-enthaltendes Polymeres über die Hydantoinringbildung sowie die Carbamidbindung ($-\text{CONH}-$) oder die Carbesterverbindung ($-\text{COO}-$) zu binden, wird die Polymerisationsreaktion vorteilhafter Weise unter Verwendung des Diarylcarbonats (III) in einer Mol-Menge mindestens gleich der Gesamt-Mol-Menge aus Glycidinresten plus Carboxylgruppen, die an der Bildung des Ringes und der Bindung teilhaben, durch- bzw. fortgeführt.

Wie bereits erwähnt, reagiert das Diarylcarbonat mit den primären Aminogruppen unter Bildung von Arylurethan. Das Arylurethan kann weiterhin mit der Carbonsäureanhydridgruppe ($\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CO-} \\ \text{CO-} \end{smallmatrix}$) oder funktionellen Derivatgruppen davon unter Bildung der Carbimidbindung ($-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CO-} \\ \text{CO-} \end{smallmatrix}$) reagieren. Weiterhin kann das Diarylcarbonat mit der Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$) die Carbonatbindung ($-\text{OCO}-$) bilden.

Erfindungsgemäß kann daher nach Wunsch eine große Vielzahl verschiedener Typen von Hydantoinring-enthaltenden Polymeren hergestellt werden, die nicht nur die Hydantoinringe enthalten, sondern auch verschiedene Arten von Bindungen, wie die Carbamid-, Carbesterver-, Carbimid-, Carbonat-, Harnstoff- und Urethanbindungen nach Wunsch enthalten können, je nach dem Verwendungszweck des Produktes, wenn von den vorstehenden drei Verfahrenstypen Gebrauch gemacht wird.

Andere Typen der Copolymerisation

Wie vorstehend erwähnt, können durch die vorstehenden drei Verfahrenstypen der vorliegenden Erfindung eine sehr große Vielzahl verschiedener Hydantoinring-enthaltenden Polymere hergestellt werden, die nicht nur Hydantoinringe enthalten, sondern auch mindestens eine solche Bindung, wie Carbamid-, Carbesterver-, Carbimid-, Carbonat-, Harnstoff- und Urethan-Bindungen. Offensicht-

lich kann gewünschtenfalls ein solches Polymeres zwei oder mehrere Arten solcher Bindungen enthalten, die im folgenden als Bindung (α) bezeichnet werden. Weiterhin ist es erfindungsgemäß auch möglich, erneut in die hergestellten Polymere mindestens eine Art der Bindung (α), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Caramid-, Carbester-, Carbimid-, Carbonat-, Harnstoff- und Urethan-Bindungen einzuführen oder die Anzahl solcher Bindungen (α) zu erhöhen, indem man die nachstehend beschriebene Verfahrensweise vom Typ 4 nicht nur beim Verfahren vom Typ 3, sondern auch bei den Verfahren vom Typ 1 und 2 anwendet. Daraus ergibt sich, daß durch Einführung einer solchen Bindung oder solcher Bindungen auch möglich gemacht wird, neue Segmente bzw. Bruchstücke (oder Monomere) in die Polymeren einzuführen (oder mit ihnen zu copolymerisieren).

Typ 4

Gemäß dem Verfahren vom Typ 4

(1) werden entweder die polyfunktionellen Glycinderivate (I oder I-2a) und das Diarylcarbonat (III) miteinander umgesetzt oder

die polyfunktionellen Glycinderivate (I oder I-2a, I-3a oder I-3b), die die primäre Aminogruppe enthaltende polyfunktionelle Verbindung (II oder II-1, II-2 oder II-3) und das Diarylcarbonat miteinander umgesetzt,

(2) um die Polymere zu bilden, die in ihrer Hauptkette zweiwertige Hydantoinringe (IV-1 oder IV-2) enthalten, wobei das Verfahren alle Variationen der vorstehenden Typen 1, 2 und 3 umfaßt,

(3) wobei in einer wahlfreien Stufe, jedoch vor Beendigung der Polymerisationsreaktion mindestens eine polyfunktionelle Verbindung (V) dem Polymerisationsreaktionssystem zur Copolymerisation zugegeben wird, die 2 bis 6 funktionelle Gruppen enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(a) der Carboxylgruppe der Formel $YOOO-$ (wobei Y Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) und Estergruppen davon, (b) eine Carbonsäureanhydridgruppe

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} < \text{C} - \\ | \\ \text{C} - \\ | \\ \text{O} \end{array}$$
), die an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden

ist und funktionelle Derivatgruppen davon und (c) eine Hydroxylgruppe. So können die Copolymere erhalten werden, die in ihren Hauptketten sowohl die zweiwertigen Hydantoinringe als auch mindestens eine Art der vorstehenden Bindung (a) enthalten.

Als solche polyfunktionelle Verbindung (V) sind insbesondere solche geeignet, die 2 bis 4 funktionelle Gruppen der erwähnten Art oder Arten, unter anderem 2 funktionelle Gruppen enthalten.

So wird insbesondere die difunktionelle Verbindung der Formel (V-1)



mit vorteilhaften Ergebnissen verwendet, in der (Q') einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet, D mindestens eine reaktive Gruppe darstellt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (a) einer Carboxylgruppe der Formel $\text{YOO} \text{C} -$ (wobei Y ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) und Derivatgruppen davon und (b) einer Carbonsäureanhydrid-

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} < \text{C} - \\ | \\ \text{C} - \\ | \\ \text{O} \end{array}$$
 gruppe (O < C -), die an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen im

zweiwertigen organischen Rest (Q') gebunden ist und funktionelle Derivatgruppen davon und E mindestens eine Art einer Gruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus der vorstehenden (a) Carboxylgruppe und funktionelle Derivatgruppen davon, (b) Carbonsäureanhydridgruppe und funktionelle Derivatgruppen davon, und (c) der Hydroxylgruppe (-OH).

Erfindungsgemäß können durch Anwendung des Copolymerisationsverfahrens des vorstehenden Typs 4 Hydantoinringe und die Bindung (α) enthaltende Polymere in einem noch größeren Rahmen und einer noch größeren Variation als gemäß denjenigen nach dem Verfahren vom Typ 3 erhältlich, hergestellt werden.

Ein solches Verfahren vom Typ 4 kann vorzugsweise unter Durchführung der bereits beschriebenen Verfahren vom Typ 1-1, 3-1 und 3-2, insbesondere 3-1 und 3-2 in gleichzeitiger Anwesenheit einer difunktionellen Verbindung (V-2) durchgeführt werden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (i) einer organischen Dicarbonsäure und funktionellen Derivaten davon, (ii) einem organischen Tricarbonsäuremonoanhydrid und funktionellen Derivaten davon, (iii) einem organischen Tetracarbonsäuredianhydrid und funktionellen Derivaten davon, (iv) einer organischen Hydroxycarbonsäure und funktionellen Derivaten davon und (v) einem organischen Monohydroxydicarbonsäureanhydrid und funktionellen Derivaten davon.

Bislang wurde die erfindungsgemäße Bildung der Hydantoinringenthaltenden Polymeren bezüglich

- (1) des Verfahrens der Reaktion der funktionellen Glycinderivate (I) mit Diarylcarbonat (III),
- (2) des Verfahrens der Reaktion der funktionellen Glycinderivate (I) mit einer die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II) und Diarylcarbonat (III) und
- (3) der Abänderung der vorstehenden Verfahren (1) oder (2), bei der eine weitere andere funktionelle Verbindung (V) zugegeben und copolymerisiert wird, beschrieben.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, verschiedene Polymere, die Hydantoinringe in ihren Hauptketten enthalten, ähnlich den Produkten der vorstehenden Verfahren dadurch herzustellen, daß man zunächst eine Hydantoinring-enthaltende Verbindung, die auch mindestens 2 reaktive Gruppen (B) enthält, die eines von (B-1), (B-2), (B-3) und (B-4) - erläutert bezüglich der Formel (I) -

sein können, oder Derivate davon, die an den Enden die vorerwähnten Arylester- ($\phi\text{OOC-}$) oder Arylurethangruppen aufweisen, durch die vorstehenden Verfahren (1) oder (2) (z. B. die bereits beschriebenen Verfahren vom Typ 1, 2 und 3) herstellt; und dann diese mit der polyfunktionellen Verbindung (V) umsetzt.

Erfindungsgemäß können außerordentlich vielfältige Polymere nach den bislang beschriebenen Verfahrensweisen hergestellt werden, z. B. solche mit einer sehr hohen Konzentration an Hydantoinringsequenz, wie Polyhydantoine, erhalten durch die vorstehenden Verfahren vom Typ 1-1 oder 2-1, sowie Copolymere mit niedriger Hydantoinringkonzentration, erhalten durch die Anwendung des Verfahrens vom Typ 4. Demgegenüber ist es bevorzugt, daß das Verhältnis der Hydantoinringe zu den gesamten Gruppen, die mit der Polymerhauptkette verbunden sind, einen bestimmten kritischen Wert überschreitet, damit die Hydantoinringe die Polymereigenschaften mit ihren vorteilhaften Eigenschaften, wie z. B. hohe thermische Stabilität und gute Löslichkeit in nennenswertem Ausmaß beeinflussen.

Somit sind Polymere vorteilhaft und erwünscht, in denen die Hydantoinringbindung mindestens 10 Molprozent, vorzugsweise 25 Molprozent unter anderem mindestens 40 Molprozent der gesamten in dem Polymeren enthaltenen Bindungen einschließlich der Hydantoinringbindungen besitzen.

Im folgenden wird jede der Komponenten, die im erfindungsgemäßen Verfahren teilnimmt, näher beschrieben.

Polyfunktionelle Glycinderivate (I)

Wie bereits beschrieben, werden die erfindungsgemäß zu verwendenden polyfunktionellen Glycinderivate (I) durch die Formel (I)



ausgedrückt, worin Z einen (a+b)-wertigen organischen Rest be-

deutet, "a" eine positive ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, "b" eine positive ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, wobei die Summe von (a+b) eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt und A und B jeweils die bereits angegebene Bedeutung haben.

"A" in den vorstehenden polyfunktionellen Glycinderivaten (I) ist ein Glycinrest (Ga) oder (Gb) der Formel

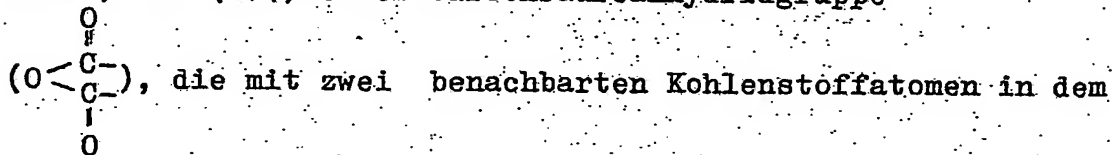


oder



worin X dieselbe Bedeutung hat, wie für die Formel (G) angegeben und R_1 , R_2 und R_3 dieselben Bedeutungen haben, wie bezüglich der Formel I-1a und I-2a angegeben.

Andererseits bedeutet "B" in den polyfunktionellen Glycinderivaten (I) mindestens eine reaktive Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (B-1) der primären Aminogruppe (NH_2-), (B-2) der Hydroxylgruppe ($\text{OH}-$), (B-3) $\text{YOO}-$ (wobei Y für ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht) und (B-4) einer Carbonsäureanhydridgruppe



organischen Rest (Z) gebunden ist und funktionelle Derivatgruppen davon.

Wenn "Y" in der vorstehenden Gruppe (B-3) einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, wird er geeigneterweise unter aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Kohlenwasser-

stoffresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt. Typischerweise werden insbesondere die Methyl-, Äthyl-, Phenyl-, Toluy- und Benzylgruppen bevorzugt.

Zum leichteren Verständnis können die polyfunktionellen Glycinderivate (I) in den folgenden drei Gruppen eingeordnet werden.

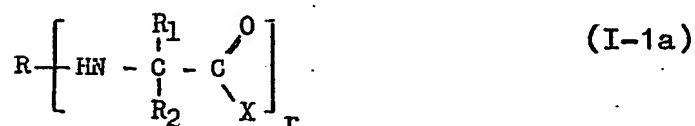
(1) Polyglycinderivate, enthaltend 2 bis 6 Glycinreste (Ga) oder (Gb), die jedoch keine reaktive Gruppe (B) ($b = 0$) enthalten, die der Formel (I-1a) oder (I-1b) zugehören.

(2) Aminoglycinderivate, enthaltend mindestens einen Glycinrest (Ga) oder (Gb) und mindestens eine primäre Aminogruppe (B-1), die den Formeln (I-2a) oder (I-2b) zugehören und

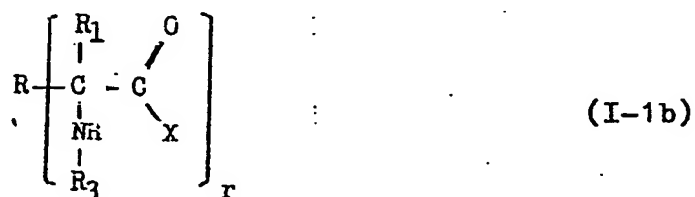
(3) polyfunktionelle Glycinderivate, enthaltend mindestens einen Glycinrest (Ga) oder (Gb) und mindestens eine reaktive Gruppe, ausgewählt aus den vorstehenden Gruppen (B-2), (B-3) und (B-4), die den Formeln (I-3a) oder (I-3b) zugehören.

Jede der vorstehenden drei Gruppen wird im folgenden näher erläutert.

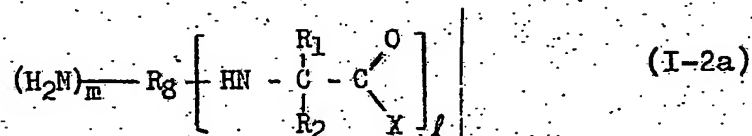
(1) Polyglycinderivate der Formel (I-1a) oder (I-1b):



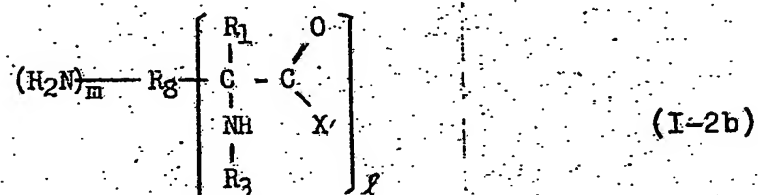
oder



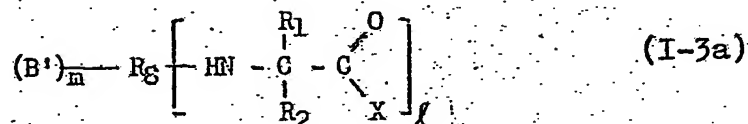
(2) Aminoglycinderivate der Formel (I-2a) oder (I-2b):



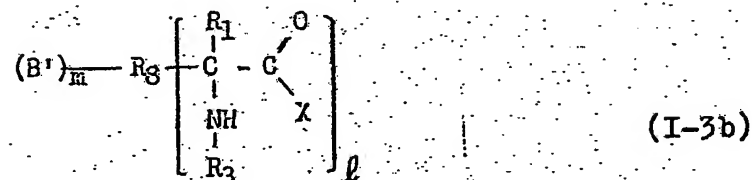
oder



(3) polyfunktionelle Glycinderivate der Formel (I-3a) oder (I-3b):



oder



In allen vorstehenden Formeln haben R_1 , R_2 , R_3 , X , R , r , m , l , B' und R_8 die bereits angegebene Bedeutung.

Im folgenden wird der Glycinrest (G), der in den vorstehenden polyfunktionellen Glycinderivaten (1) bis (3) enthalten ist, erläutert.

Im Glycinrest (Ga) und Gb) können R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein, wobei jedes ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet. Beispiele für solche einwertige organische Gruppen umfassen aliphatische Gruppen mit

1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylgruppen; alicyclische Gruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Cyclohexyl, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_3$, usw.; und aromatische Gruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl-, Benzyl-, Toluyl- und Naphthylgruppen. Unter den vorstehenden sind für R_1 , R_2 und R_3 das Wasserstoffatom und die Methyl-, Äthyl-, Phenyl- und Benzylgruppen bevorzugt, insbesondere das Wasserstoffatom und die Methyl- und Äthylgruppen.

Wie bereits erwähnt, bedeutet X im Glycinrest (G) $-\text{OR}'$, $-\text{SR}'$, $-\text{NHR}'$ oder $-\text{N}(\text{R}')_2$ (wobei R' für ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest steht) und als solche einwertige organische Gruppen können z. B. aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffgruppen mit nicht mehr als 20 Kohlenstoffatomen genannt werden, wobei Methyl-, Äthyl-, Phenyl- und Benzylgruppen bevorzugt sind. Bevorzugte typische Beispiele für X umfassen $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ usw. Als X sind insbesondere diejenigen Reste vom Typ $-\text{OR}'$ bevorzugt.



In den polyfunktionellen Glycinderivaten (I) bedeutet $-\text{Z}-$ in der Formel (I) eine $(a+b)$ -wertige organische Gruppe. Insbesondere ist dieses Z dem R in der vorstehenden Formel (I-1a) oder (I-1b) äquivalent (welches jedoch hier als r-wertiger organischer Rest bezeichnet wird); und ist auch äquivalent zu R_8 in den Formeln (I-2a), (I-2b), (I-3a) und (I-3b) (welches als $(l+m)$ -wertiger organischer Rest bezeichnet wird).








Solche Z, R oder R_8 , die $(a+b)$ -wertige bzw. r-wertige oder $(l+m)$ -wertige organische Gruppen sind, können z. B. alle gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen sein. Die Kohlenwasserstoffreste können auch aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Gruppen sein. Die Kohlenwasserstoffreste können auch mindestens eines solcher Elemente, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogene enthalten. Die Bindungen dieser


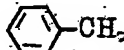
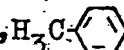
Kohlenwasserstoffreste gehen von den Kohlenstoffatomen aus.

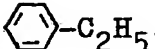
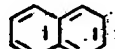

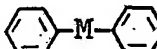
Typische Beispiele für solche Kohlenwasserstoffreste (Z, R oder R₈) werden nachstehend in gesättigter Form angegeben.

(i) Gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie CH₄, CH₃CH₃, CH₂ = CH₂, CH₃·CH₂·CH₃, CH₂ = CH-CH₃, CH₃·CH₂·CH₂·CH₃, CH₂ = CH-CH = CH₂ und CH₃(CH₂)₄CH₃ usw.; CH₃

(ii) alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie , ,

-CH = CH₂, -CH₂-, -O-, und -SO₂- usw.:



(iii) aromatische Kohlenwasserstoffe wie , , ,

, , ,  (worin M ausgewählt wird

aus der Gruppe, bestehend aus -O-, Niedrig-Alkylenen mit 1 bis

4 Kohlenstoffatomen, -NHCO-, -SO₂-, -CO-, $\begin{matrix} K \\ | \\ -P- \\ | \\ O \end{matrix}$, $\begin{matrix} K \\ | \\ -OPO- \\ | \\ O \end{matrix}$, $\begin{matrix} K \\ | \\ -Si- \\ | \\ K \end{matrix}$ und $\begin{matrix} K \\ | \\ -OSiO- \\ | \\ K \end{matrix}$ usw. und (wobei K einen einwertigen organischen Rest dar-

stellt); und

(iv) heterocyclische Verbindungen, wie , ,

$\begin{matrix} O \\ / \quad \backslash \\ HC \quad CH \\ | \quad | \\ N \quad N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} S \\ | \\ H_2C \quad CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{matrix}$, usw.

Die vorstehenden Kohlenwasserstoffreste von (i) bis (iv) können Substituentengruppen tragen, die gegenüber der Reaktion inert sind, wie Halogenatome, z. B. Chlor, Brom und Fluor, die Nitrogruppe und Niedrig-Alkoxygruppen, wie die Methoxy- und Athoxygruppe.

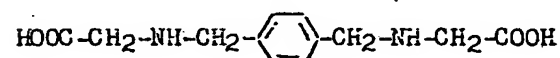
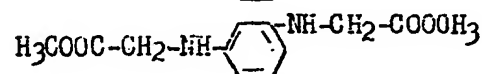
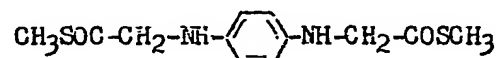
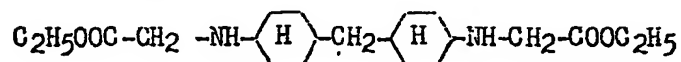
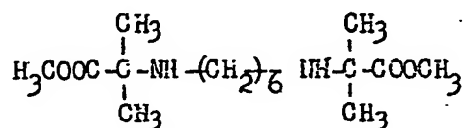
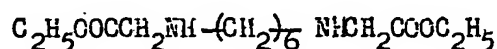
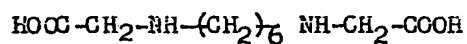
Die vorstehenden typischen Beispiele für Kohlenwasserstoffreste werden nur zur Veranschaulichung angegeben und sind nicht als

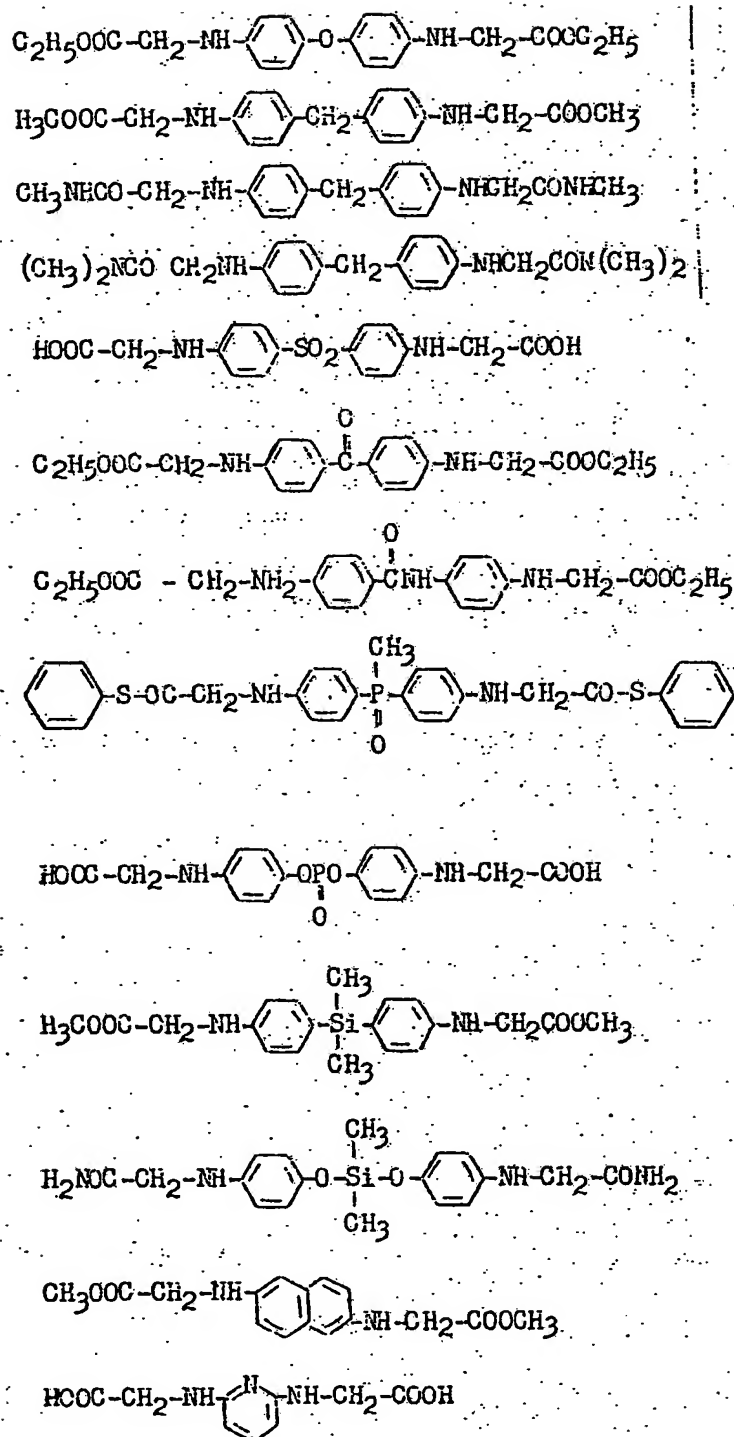
Einschränkung für die vorliegende Erfindung zu werten.

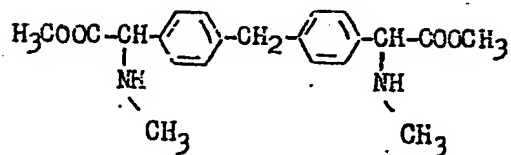
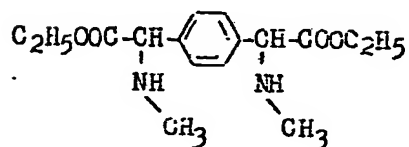
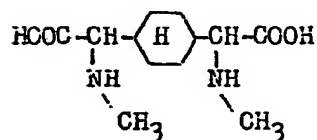
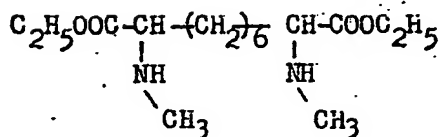
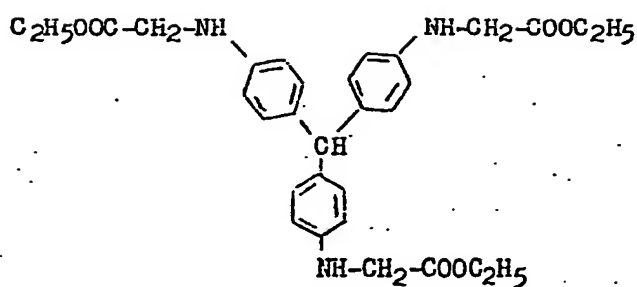
Wie bereits erwähnt, werden die erfindungsgemäß verwendeten polyfunktionellen Glycinderivate (I) durch die Formel $(B)_b - Z - (A)_a$ ausgedrückt, worin erwünscht ist, daß A und B nicht an dasselbe oder an zwei benachbarte Kohlenstoffatome der Gruppe Z gebunden sind. Wenn nämlich die reaktive Gruppe B mit demselben Kohlenstoffatom wie der Glycinrest (G) gebunden ist oder mit einem Kohlenstoffatom gebunden ist, das in Nachbarschaft an dasjenige Kohlenstoffatom steht, an das der Glycinrest (G) gebunden ist, neigen sie dazu, durch die Einwirkung des Diarylcarbonats (III), wie nachstehend beschrieben wird, miteinander cyclische Gruppen zu bilden und so die erwünschte Hydantoinringgruppenbildungsreaktion zu stören.

Im folgenden werden beispielhaft polyfunktionelle Glycinderivate (I) mit ihren Strukturformeln angegeben, welche erfindungsgemäß verwendet werden können.

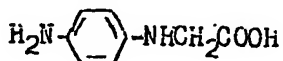
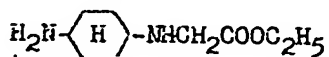
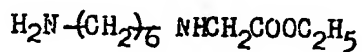
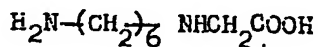
(1) Polyglycinderivate, die der Formel (I-1a) oder (I-1b) zugehören:

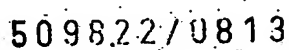




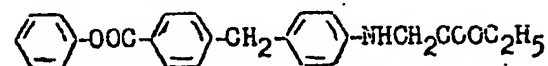
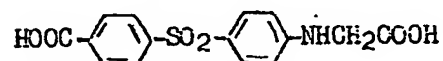
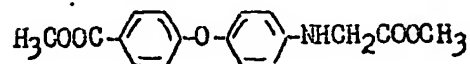
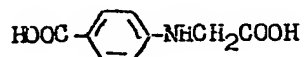
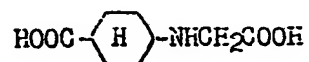
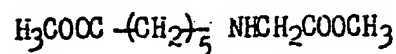
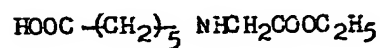
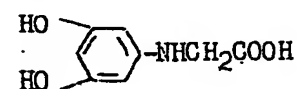
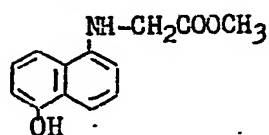
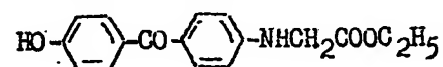
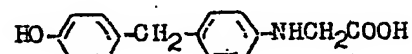
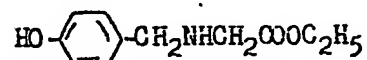
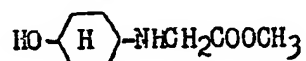
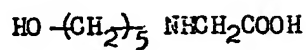


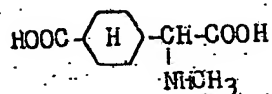
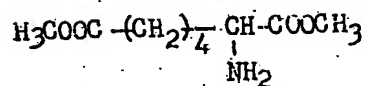
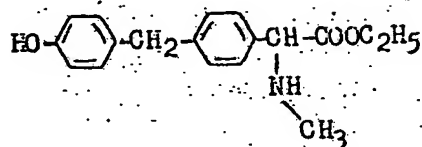
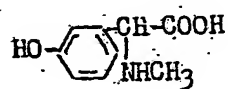
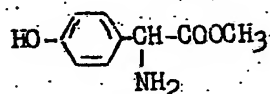
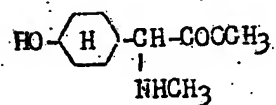
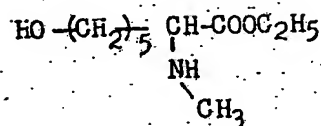
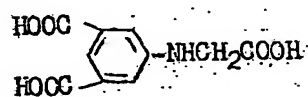
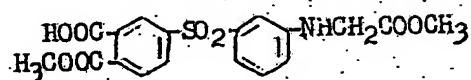
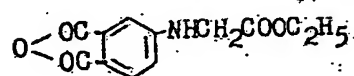
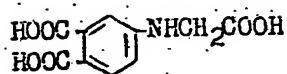
(2) Aminoglycinderivate, die den Formeln (I-2a) oder (I-2b) zugehören:

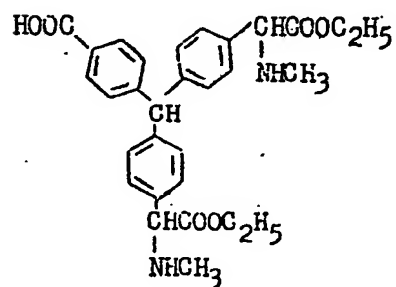
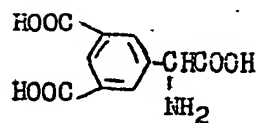
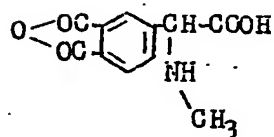
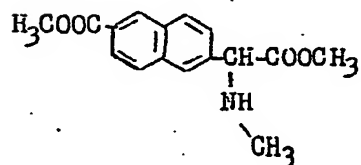
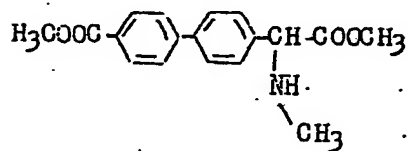
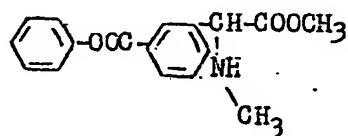
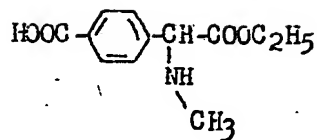




(3) Polyfunktionelle Glycinderivate, die der Formel (I-3a) oder (I-3b) zugehören:

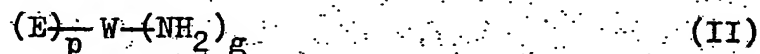






Die primäre Aminogruppe-enthaltende polyfunktionelle Verbindung (II):

Die die primäre Aminogruppe-enthaltenden polyfunktionellen Verbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, können durch die allgemeine Formel (II) ausgedrückt werden:



worin W einen (p+g)-wertigen organischen Rest bedeutet, g eine positive ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, p eine positive ganze Zahl von 0 bis 6 darstellt, wobei (p+g) eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet und E mindestens eine reaktive Gruppe (E) bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (E-1) der Hydroxylgruppe (HO-), (E-2) YOOC- (wobei Y die vorstehend angegebene Bedeutung hat) und (E-3) der Carbonsäureanhydridgruppe

$\left(\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \\ \parallel \\ \text{C} - \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$, die an zwei benachbarte Kohlenstoffatomen

der organischen Gruppe (W) gebunden ist und funktionelle Derivatgruppen davon.

W kann im Vorstehenden irgendein oder eine Kombination von ungesättigten oder gesättigten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder heterocyclischen Gruppen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen sein, die mindestens ein Heteroatom, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Halogene, Phosphor und Silicium usw. enthalten können.

Typische Beispiele für W entsprechen denjenigen, die als bevorzugte typische Beispiele für Z in den polyfunktionellen Glycinderivaten (I) angegeben wurden.


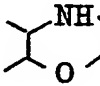

In den reaktiven Gruppen, die als "E" dienen können, sind typische Beispiele für Y in der Gruppe (E-2) und für die funktionellen Derivatgruppen n des Carbonsäureanhydrids in (E-3) denjenigen

ähnlich, die bezüglich Y von (B-3) und der funktionellen Derivatgruppen von (B-4) gegeben wurden. Es wird darauf hingewiesen, wenn zwei YOOC-Gruppen bei benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind, ein solches E als funktionelle Derivatgruppe der Carbonsäureanhydridgruppe angesehen wird, die durch die Definition von (E-3) anstatt derjenigen von (E-2) umfaßt wird, wie im ähnlichen Fall bezüglich der Formel (I).

Bei der Auswahl der typischen, die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II) zur Durchführung der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise die folgenden Bedingungen weiter berücksichtigt.

Wenn nämlich die primäre Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) und die $-\text{COOY}$ -Gruppe (E-2) an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, wird dieser Teil durch die Definition des Glycinrests (G) gedeckt, daher werden solche Verbindungen aus dem Rahmen der polyfunktionellen Verbindung (II) ausgeschlossen.

Wenn ferner mindestens eine Art der primären Aminogruppen/(-OH) und Hydroxylgruppe an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, tritt im allgemeinen eine Reaktion der Verbindung mit Diarylcarbonat unter intermolekularem Ringschluß ein, bevor die intermolekulare Hydantoinringbildungsreaktion ablaufen kann, so daß Bildung des Imidazolidinonrings

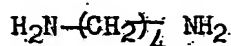
(), Oxazolidonrings () oder cyclischen Carbonats (), abläuft die das Ziel der Erfindung beeinträchtigt.

Andererseits selbst, wenn sie an zwei Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch nicht weniger als drei Atom getrennt sind, ist eine solche Verbindung, die durch die Reaktion mit Diarylcarbonat dazu neigt, eine stabile intramolekulare cyclische Verbindung

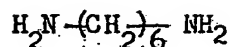
dung zu bilden, wie z. B. 1,8-Naphthylendiamin, für den erfindungsgemäßen Zweck ungeeignet.

Beispielhafte typische Beispiele für die, die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindungen sind folgende.

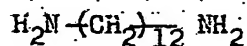
(i) Wenn $p = 0$, $g \geq 2$, d.h. die Verbindungen der Formeln (II-1) und (II-1a):



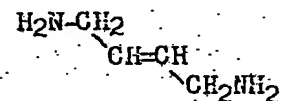
Tetramethyldiamin



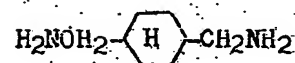
Hexamethyldiamin



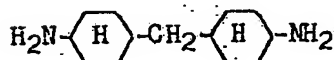
Dodecamethyldiamin



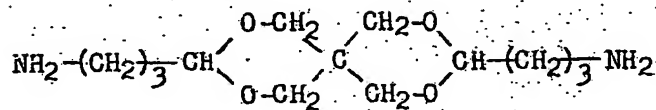
1,4-Diamino-trans-buten (2)



Cyclohexan-1,4-bis(methylenamin)



4,4'-Methylen-bis-cyclohexylamin



3,9-Bis(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetroxaspiro[5,5]undecan



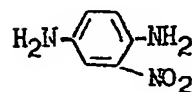
m-Phenylen-diamin



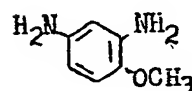
p-Phenylen-diamin



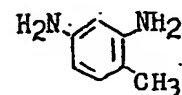
4-Chloro-m-phenylen-diamin



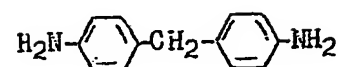
2-Nitro-p-phenylen-diamin



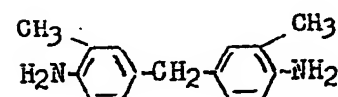
4-Methoxy-m-phenylen-diamin



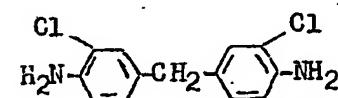
2,4-toluylen-diamin



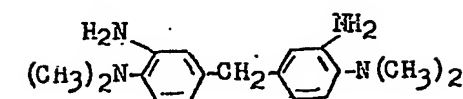
4,4'-Methylen.-dianilin



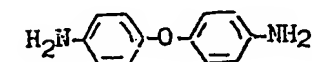
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan



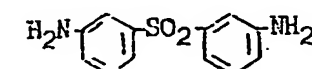
3,3'-Dichloro-4,4'-dicaminodiphenylmethan



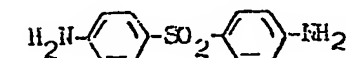
3,3'-Diamino-4,4'-bis(N,N-dimethyl-amino)diphenylmethan



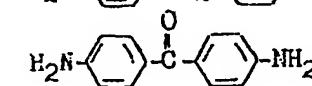
4,4'-Oxydianilin



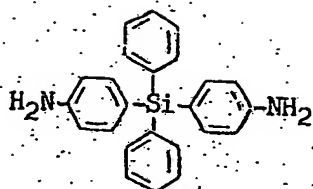
3,3'-Sulfonyldianilin



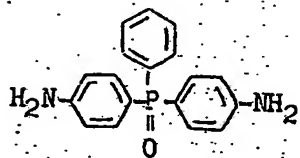
4,4'-Sulfonyldianilin



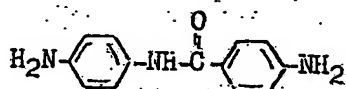
4,4'-Diaminobenzophenon



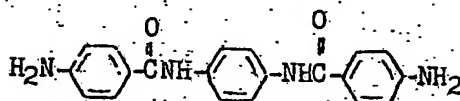
4,4'-Diaminotetraphenylsilan



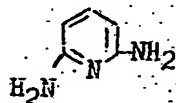
4,4'-Diaminotriphenylphosphin-oxid



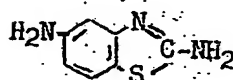
4,4'-Diamino-benzanilid



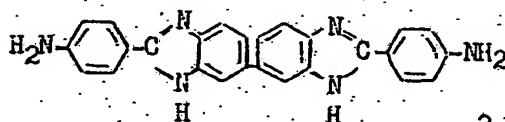
N,N'-Bis(4-aminobenzoyl)-p-phenylen-diamin



2,5-Diaminopyridin



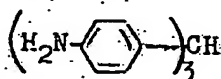
2,5-Diamino-benzothiazol



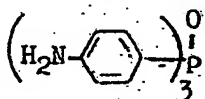
2,2'-Bis(4-aminophenyl)-5,5'-bi-benzimidazol



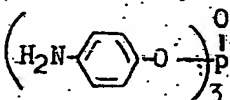
p-Xylylen-diamin



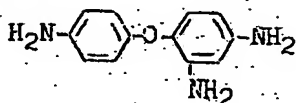
Tris(4-aminophenyl)-methan



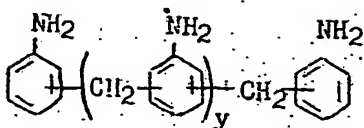
Tris(4-aminophenyl)-phosphin-oxid



Tris(4-aminophenyl)-phosphit



2,4,4'-Triaminodiphenyläther



Polymethylen-polyphenylen-polyamin

(y = 1 - 5)

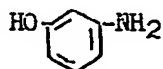
509822/0813

(ii) Wenn $p = 1$ und $g = 1$:

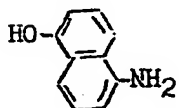
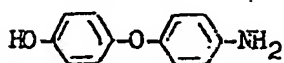
(ii- α) Wenn E HO- bedeutet (II-2a):



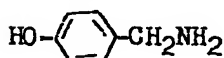
p-Aminophenol



m-Aminophenol

5-Amino- β -naphthol

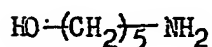
4-Amino-4'-hydroxy-diphenyläther



p-Hydroxybenzylamin.

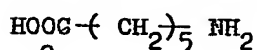
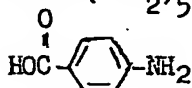


4-Hydroxy cyclohexylamin.

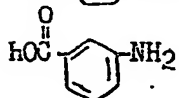


1,5-Pentanamin.

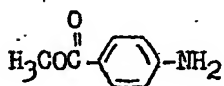
(ii- β) Wenn E YOOO- bedeutet (II-3a):

 ϵ -Amino-capronsäure

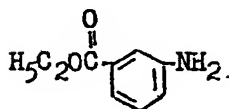
p-Aminobenzoesäure



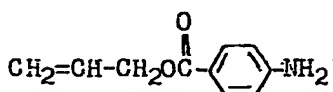
m-Aminobenzoesäure



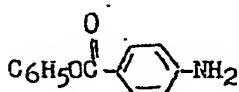
Methyl-p-aminobenzoat



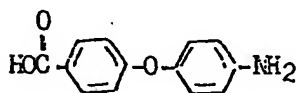
Äthyl-m-aminobenzoat



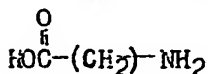
Allyl-p-aminobenzoat.

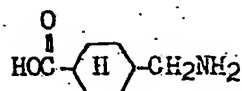


Phenyl-p-aminobenzoat



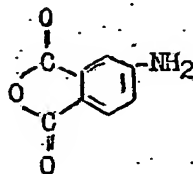
4-(4-Aminophenoxy)benzo esäure

 ϵ -Amino-capronsäure

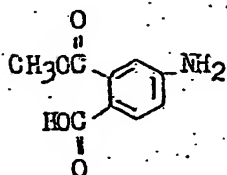


p-Aminomethylcyclohexanecarbon-
(Tranexamic acid) säure

(ii-r) Wenn E (E-3) bedeutet:



4-Aminophthalanhydrid

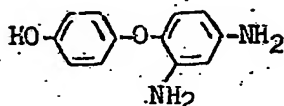


Monomethyl-4-aminophthalat

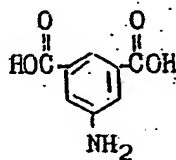
(iii) Wenn $p \geq 1$, $g \geq 1$, $p + g \leq 3$:



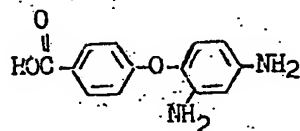
3,5-Diaminobenzoesäure



2,4-Diamino-4'-hydroxydiphenyläther



5-Aminoisophthalsäure



4-(2,4-Diaminophenoxy) -
benzoesäure

Die vorstehenden Glycinderivate (I) und die primär Aminogruppe enthaltende polyfunktionelle Verbindung (II) können ferner in Form von Ammoniumsalzen wie Carbonat, Hydrochlorid, Sulfat, Phosphat und Sulfonat verwendet werden. In einem solchen Fall ist es notwendig, daß separat davon ein Säureacceptor, wie ein tertiäres Amin verwendet wird, um die Regenerierung der Aminogruppen zum Zeitpunkt der Reaktion zu bewirken, mit Ausnahme des Falls, daß das Salz sich leicht unter Erwärmen dissoziiert oder zersetzt, wie das Carbonat.

Wenn weiterhin die Verbindungen (I), (II) und die später beschriebene polyfunktionelle Verbindung (V) Carboxylgruppen und phenolische Hydroxylgruppen enthalten, kann ein Teil davon oder alles in das Carboxylat, Phenolat oder ähnlichem, z. B. dem tertiären Aminsalt, dem Alkalimetallsalt usw. vor Beschickung der Verbindungen zu dem Reaktionssystem umgewandelt werden.

Diarylcarbonat (III)

In der allgemeinen Formel (III), die die Diarylcarbonate umfaßt, die erfindungsgemäß wertvoll sind, können ϕ und ϕ' gleich oder verschieden sein, und sie bedeuten jeweils einen einwertigen aromatischen Rest, der keiner anderen Einschränkung unterliegt. Danach der Reaktion das gebildete ϕOH oder $\phi'\text{OH}$ nicht in das gewünschte Produkt eintritt, werden Diarylcarbonate von niedrigerem Molekulargewicht, die selbst und in der ϕOH - und $\phi'\text{OH}$ -Form stabil sind, bevorzugt. Die Reaktivität der Diarylcarbonate ist im allgemeinen größer, wenn ϕ und ϕ' ϕOH und $\phi'\text{OH}$ von stärkerer Acidität liefern. Demzufolge kann je nach der Art der Verbindungen (I) und (II), die eingesetzt werden sollen, ein Diarylcarbonat von besonders hoher Aktivität verwendet werden.

Als üblicherweise bevorzugtes Diarylcarbonat seien Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Phenyltolylcarbonat, Bis-(nitrophenyl)-carbonat, Bis-(chlorphenyl)-carbonat, Dinaphthylcarbonat und Dibiphenylcarbonat usw. genannt. Besonders Diphenylcarbonat ist billig und kann mit besten Ergebnissen verwendet werden.

Erfindungsgemäß wird Diarylcarbonat hauptsächlich in einer stöchiometrischen Menge oder in einem geringen Überschuß mit vorteilhaften Ergebnissen verwendet, jedoch wenn eine Diarylcarbonatzersetzungsreaktion oder eine Nebenreaktion unter bestimmten Reaktionsbedingungen stattfindet, wird vorzugsweise eine überschüssige Menge verwendet, um den erwarteten Verlust auszugleichen.

Polyfunktionelle Verbindung (V)

Die als copolymerisierbare Komponente erfindungsgemäß zu verwendende polyfunktionelle Verbindung (V) kann durch die allgemeine Formel (V)



ausgedrückt werden, worin Q einen j-wertigen organischen Rest, j eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 und E die bereits angegebene Bedeutung hat.

Q wird z. B. unter gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder heterocyclischen Gruppen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, die in Kombination mit mehr als einer Verbindung verwendet werden können, ausgewählt. Die organische Gruppe kann mindestens ein Heteroatom, wie Sauerstoff, Stickstoff, Halogen, Schwefel, Phosphor, Silicium usw. enthalten.

Typische Beispiele für Q entsprechen geeigneten typischen Beispielen für Z in der allgemeinen Formel (I), die die polyfunktionellen Glycinderivate darstellt. Bei der Auswahl der typischen bzw. besonderen Verbindung (V) gemäß den vorstehenden Bedingungen ist es erwünscht, auch folgendes in Betracht zu ziehen.

Es sollte vermieden werden, eine solche Verbindung zu verwenden, die ein Paar Hydroxylgruppen enthält, die in einer Entfernung von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen zueinander liegen, die durch Reaktion mit Diarylcarbonat ein stabiles cyclisches Carbonat

bildet, z. B. Äthylenglykol, Brenzcatechin, 1,8-Dihydroxynaphthalin usw; eine solche Verbindung sollte im Polymerisations-system in gleichzeitiger Anwesenheit des Diarylcarbonats vermieden werden. Eine solche Verbindung kann jedoch ohne schädlichen Effekt für die Kettenverlängerungsreaktion bei den Polymerenden mit z. B. einem Arylester, nach dem das Diarylcarbonat verbraucht wurde, verwendet werden.

Im folgenden werden typische Beispiele für die polyfunktionellen Verbindungen (V), die als copolymerisierbare Komponente verwendet werden sollen, erläutert.

(1) Difunktionelle Verbindung ($j = 2$):

(i) Dihydroxyverbindung

Aliphatische Glykole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol und 1,6-Hexandiol; alicyclische Glykole, wie $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OH}$ und 1,4-Cyclohexandimethanol; und aromatische Dihydroxyverbindungen, wie Hydrochinon, 4-Hydroxymethylphenol, Xylylenglykol, Bisphenol-A und Bisphenol-S.

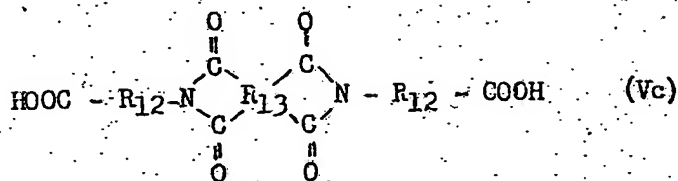
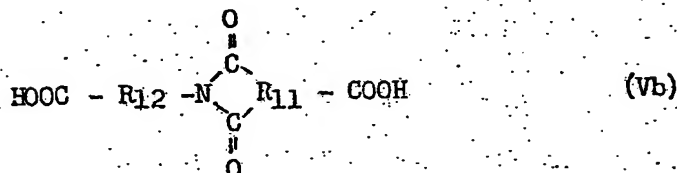
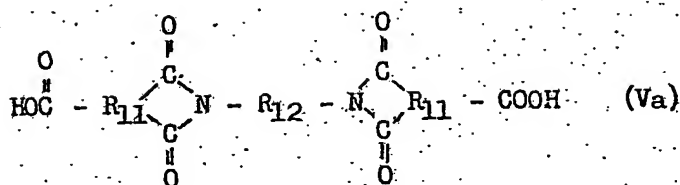
(ii) Monohydroxymonocarbonsäure

z. B. ϵ -Hydroxycapronsäure, 4- oder 3-Hydroxycyclohexancarbonsäure, 4- oder 3-Hydroxybenzoesäure, 3-Hydroxydiphenylcarbonsäure; Niedrig-Alkyl- oder Arylester der vorstehenden Säuren.

(iii) Dicarbonsäure

z. B. aliphatische Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäuren; alicyclische Dicarbonsäuren, wie 1,4-Cyclohexandicarbonsäure; und aromatische Dicarbonsäuren, wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,5-, 2,6- oder 2,7-Naphthalindicarbonsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäuren, 3,3'- und 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäuren, 3,3'- oder 4,4'-Diphenylätherdicarbonsäuren, Iso-cinchomeronsäure und Dinikotinsäuren.

Weiterhin können Dicarbonsäuren, enthaltend Imidgruppen der nachstehenden Formeln Va, Vb und Vc verwendet werden.



(In den vorstehenden Formeln bedeutet R_{11} einen dreiwertigen organischen Rest, R_{12} einen zweiwertigen organischen Rest und R_{13} einen vierwertigen organischen Rest).

Diese Dicarbonsäuren sind geeigneterweise in Form der Niedrig-Alkylester oder Arylester verwendbar. Die aromatischen Dicarbonsäuren können an ihrem aromatischen Ring solche inerte Substituenten, wie Alkylgruppen, Alkoxygruppen und Halogenatome usw. enthalten.

(iv) Tricarbonsäuremonoanhydride und Tetracarbonsäuredianhydride.

Z.B. Tricarbonsäuremonoanhydride, wie Trimellitsäuremonoanhydrid, 3,3',4-Diphenyltricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Diphenylsulfontricarbonsäureanhydrid, 2,3,6-Naphthalintricarbonsäureanhydrid usw.; und Tetracarbonsäuredianhydride, wie Butantetracarbonsäuredianhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid und 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid usw.

Ferner können mit gleichem Effekt solche Tetracarbonsäuremono-

anhydride und Tetracarbonsäuredianhydride, deren Säureanhydridgruppen ringgeschlossen sind, nach der Hydrolyse oder Veresterung mit einem niedrigen Alkohol verwendet werden.

(2) Polyfunktionelle Verbindung ($j = 3$):

Polyhydroxyverbindung, wie Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Phenoxyharz, Novolakharz, Tris-hydroxyäthylisocyanurat usw.; Polycarbonsäuren, wie Trimesinsäure, 1,3,6-Naphthalintricarbonsäure, 1,3,5,7-Naphthalintetracarbonsäure usw. und ihre Niedrig-Alkylester und Arylester können in geeigneter Weise verwendet werden.

Lösungsmittel (VI)

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polymeren weisen im allgemeinen hohe Schmelzpunkte auf und daher kann in den meisten Fällen die Reaktion leichter bei gleichzeitiger Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden, das eine leichtere Kontrolle der Reaktion erlaubt. Jedoch ist die Zugabe eines Reaktionsmediums nicht immer notwendig, da während der Anfangsstufe das Diarylcarbonat, welches normalerweise unter den Reaktionstemperaturen flüssig ist, und nach der mittleren Stufe das Nebenprodukt Phenol aus der Zersetzung des Diarylcarbonats in der vorliegenden Reaktion jeweils als Reaktionsmedium dienen kann.

Wenn ein anderes Lösungsmittel zugegeben wird, sollte es gegenüber der Reaktion des vorliegenden Verfahrens im wesentlichen inert sein, einen Siedepunkt von nicht unter 100°C, vorzugsweise 150°C oder darüber aufweisen, und es sollte vorzugsweise die Ausgangsmaterialien und die Zwischenproduktpolymere lösen oder zumindest genügend quellen, damit sie ihre Aktivitäten beibehalten.

Als Lösungsmittel, die den vorstehend n Bedingungen entsprechen, werden geeigneterweise aprotische polare Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolidon, Tetramethylensulfon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und Nitrobenzol verwendet. Auch phenolische Lö-

sungsmittel, wie Cresol, Phenol, Xylenol usw. können mit vorteilhaften Ergebnissen verwendet werden.

Insbesondere ist das phenolische Lösungsmittel derselben Gruppe wie die bei der Polymerisationsreaktion als Nebenprodukt gebildeten Phenole und die oft bei der Herstellung von Drahtlack bzw. emaille (wire enamel) usw. verwendet werden. Somit ist die Verwendung von Phenolen als Lösungsmittel sehr vorteilhaft, insbesondere, wenn das Produkt als Drahtemaille verwendet werden soll, in dem das Reaktionsnebenprodukt als Lösungsmittel so wie es ist verwendet werden kann. Es ist jedoch bekannt, daß normalerweise das Nebenprodukt der Polykondensationsreaktion, wenn möglich, ganz entfernt werden sollte, um das glatte Fortschreiten der Polykondensation aufgrund der Gleichgewichtstheorie zu unterstützen. Wenn somit die Reaktion in einem phenolischen Lösungsmittel durchgeführt werden soll, müssen die Reaktionsbedingungen vorsichtig ausgewählt werden, um den Nachteil zu überwinden, die Reaktion im Nebenprodukt durchzuführen.

Die Menge des Lösungsmittels kann in geeigneter Weise bestimmt werden, je nach der Art des gewünschten Produktes, der Reaktionsbedingungen usw. Die Konzentration des Lösungsmittels braucht nicht während der ganzen Reaktion konstant zu sein, sondern sie wird nach bekannten Verfahren, wie Konzentrationen, Verdünnung usw. in geeigneter Weise eingestellt, normalerweise derart, daß die Polymerkonzentration des Systems im Bereich von 95 bis 15 Gewichtsprozent liegt.

Katalysator (VII)

Erfindungsgemäß schreitet die Reaktion im allgemeinen glatt unter Bildung des gewünschten Produktes in Abwesenheit eines Katalysators fort, jedoch kann es erwünscht sein, in manchen Fällen zur Beschleunigung der Reaktion einen Katalysator einzusetzen.

Beispiele für verwendbare Katalysatoren umfassen Oxyde, Hydroxyde, Alkoholate, Chloride und organische Verbindungen solcher Metalle,

wie Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Zinn, Blei, Titan, Cobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Antimon und Aluminium usw.; tertiäre Amine; und quaternäre Ammoniumbasen. Als typische Beispiele seien genannt, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Lithiumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Natriumäthylat, Triäthylamin, Triäthylammoniumhydroxyd, Butyltitanat, Magnesiumchlorid, Dibutylzinndilaurat, Bleiacetat, Zinkacetat usw. Ein solcher Katalysator wird im allgemeinen in einer Menge im Bereich von etwa 0,05 bis 5 Molprozent, bezogen auf die Ausgangsmaterialien, verwendet.

Polymerisationsbedingungen

Das vorliegende Verfahren wird dadurch durchgeführt, daß man unter Erwärmen jeweils eine vorbestimmte Menge der polyfunktionellen Glycinderivate (I) mit dem Diarylcarbonat (III) und wenn notwendig auch der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II), gegebenenfalls in Anwesenheit der polyfunktionellen Verbindung (V), des Lösungsmittels (VI) und des Katalysators (VII) durchgeföhrt.

Die vorstehenden Verbindungen (I), (II), (III), (V), (VI) und (VII) können dem Reaktionssystem alle auf einmal zu Beginn der Reaktion zugegeben werden, je nach den Arten der Kombination der Monomeren und dem gewünschten Polymeren, jedoch können sie vielleicht mit Vorteil in einer geeigneten Reihenfolge oder portionsweise zugegeben werden.

Z. B. kann in manchen Fällen die Polymerisation zunächst durch Reaktion von (I) mit (III) oder (I), (II) und (III), um Hydantoin-enthaltende Kondensationszwischenprodukte zu bilden, die solche funktionelle Gruppen, wie Arylester, Arylurethan, Arylcarbonat oder Aminogruppen an den Enden aufweisen und dann Zugabe von (V), das mit den genannten terminalen Reaktivgruppen zur Reaktion gebracht werden kann, die Polymerisation mit vorteilhafteren Ergebnissen vervollständigt bzw. beendet werden.

Im Gegensatz hierzu kann es in manchen Fällen bevorzugt sein, vorher (V) alleine oder (V) mit (II) oder (V) mit (I) unter Bildung von Kondensationszwischenprodukten, die primäre Aminogruppen und/oder Glycinreste an den Enden aufweisen, zu erhalten, umzusetzen und dann dieselben mit (I) und/oder (II) und (III) umzusetzen, um die Kettenverlängerung durch die Reaktion einschließlich der Hydantoinringbildungsreaktion zu bewirken, wodurch die Polymerisation vervollständigt wird. In anderen Fällen werden (II) und/oder (V) vorher mit (III) unter Bildung des Kondensationszwischenproduktes umgesetzt und dann wird (I) und falls nötig (III) dem System zugegeben, um die Hydantoinringe zu bilden.

Falls (I), (II) oder (V) die Säureanhydridgruppe (E-3) enthält, tritt normalerweise vor der Bildung der Hydantoinringe die Imidbindungsbildungsreaktion der Anhydridgruppen mit den primären Aminogruppen über die Form der Amidsäure ein. Es ist daher bevorzugt, zunächst die Bildung der Imidbindung zu bewirken, das als Nebenprodukt gebildete Wasser zu entfernen, und dann (III) zuzugeben, um die Hydantoinringbildung zu bewirken.

Wie bereits erwähnt, ist es nicht wesentlich, eine bestimmte Menge Lösungsmittel zu Beginn der Reaktion zuzugeben. In manchen Fällen kann es bevorzugt sein, die Reaktion in Abwesenheit oder in Gegenwart einer sehr geringen Menge eines Lösungsmittels zu beginnen und mit fortschreitender Polymerisation dem System die z. B. zur Erleichterung des Rührens geeignete Menge nach und nach zuzugeben. Umgekehrt kann es bevorzugt sein, zur Erhöhung der Reaktionstemperatur langsam das Lösungsmittel aus dem System unter Konzentrierung abdestillieren.

Weiterhin kann der Katalysator nicht nur vom Beginn an zugesetzt werden, sondern, falls notwendig, auch in einer wahlfreien Stufe oder Stufen der Polymerisation, um die besten Ergebnisse zu erzielen.

Bei der Herstellung der härtbaren Polymeren mit quervernetzter Struktur werden zunächst normalerweise schmelzbare und lösliche/polymere gebildet, die später während oder nach dem Formen Pre- durch eine Nachhärtungsreaktion (post-curing reaction) quervernetzt werden. In diesem Fall bilden sich gelierte Teile, wenn die Reaktion in der Stufe der Herstellung des Präpolymeren übermäßig fortschreitet, wodurch der Effekt der Erfindung beeinträchtigt wird. Demzufolge ist es bevorzugt, die erste Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators durchzuführen, oder eine sehr geringe Menge des Katalysators zu verwenden und eine ausreichende Menge des Katalysators dem Nachhärtungssystem zuzugeben, um die Härtungswirksamkeit zu erhöhen.

Die Polykondensationsreaktion der Erfindung wird normalerweise bei 100 bis 400°C, vorzugsweise bei 100 bis 300°C und insbesondere bei 150 bis 250°C durchgeführt, wobei die Temperatur vorzugsweise allmählich von der anfänglichen niedrigen Temperatur erhöht wird, um ein glattes Fortschreiten der Polymerisation unter Vermeidung von Nebenreaktionen zu erzielen.

Die Reaktionszeit variiert in Abhängigkeit der anderen Reaktionsbedingungen und dem gewünschten Typ, vom Ausmaß der Polymerisation und den Eigenschaften der Polymeren und liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 0,5 bis 30 Stunden.

Die Nebenprodukte der Polykondensationsreaktion, wie Wasser, Alkohol, Kohlendioxyd usw. können falls sie im Reaktionssystem anwesend sind, unerwünschte Nebenreaktionen, wie Zersetzung des Diarylcarbonats hervorrufen. Daher sollten sie vorzugsweise schnell aus dem System, z. B. durch Destillation entfernt werden. In bestimmten Fällen kann es auch vorteilhaft sein, die Reaktion unter Eliminierung der als Nebenprodukt gebildeten Phenole (ϕOH , $\phi'\text{OH}$) bei ihrer Entstehung zu bewirken.

Die Polykondensationsreaktion der Erfindung wird normalerweise unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch können gewünschten-

Falls auch erhöhte oder reduzierte Drucke verwendet werden. Besonders wenn die Reaktion notwendigerweise bei einer Temperatur, die nicht niedriger als der Siedepunkt des Lösungsmittels und/oder der Monomeren liegt, durchgeführt wird, werden vorzugsweise erhöhte Drucke verwendet. Wenn demgegenüber das Polymere mit dem gewünschten Polymerisationsausmaß nicht erhalten wird, es sei denn, die Nebenprodukte aufgrund der Gleichgewichtstheorie in der Polykondensationsreaktion ausreichend aus dem System entfernt werden, kann die Destillation der Nebenprodukte durch Durchführung der Reaktion unter einem verminderten Druck erleichtert werden.

Um eine Zerstörung der Ausgangsmaterialien und funktionellen Gruppen durch Oxydation usw. zu vermeiden, wird die Reaktion vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre, wie Stickstoff, Argon usw., durchgeführt.

Es ist im allgemeinen bevorzugt, um in vorteilhafter Weise die Nebenprodukte, wie die vorstehenden, zu destillieren und auch das Lösungsmittel unter Rückfluß zu halten, einen Reaktor zu verwenden, der mit einem Rückflußkühler vom Fraktionierungstyp versehen ist.

Die erfindungsgemäße Polykondensationsreaktion kann im Reaktor vervollständigt werden oder in einer Zwischenstufe, bei der das Präpolymere gebildet wurde, unterbrochen werden und später durch Wärmebehandlung zum Formen des Präpolymeren zu einem Überzug, einem Film, Laminaten oder anderen geformten Produkten mit Körpervolumen vervollständigt werden. Besonders mit den vorstehend genannten quervernetzten Polymeren wird letzteres Vorgehen bevorzugt.

Die Temperaturbedingungen einer solchen Wärmebehandlung sind unterschiedlich, je nach der Art des Polymeren, der Behandlungszeit und der Art des Erwärmens, jedoch wird im allgemeinen eine Temperatur von 150 bis zu 450°C, vorzugsweise 200 bis 400°C

ausgewählt.

Wenn das Polymere so in Form einer homogenen Lösung am Ende der Reaktion erhalten wird, kann es als Imprägnierlösung, Firnis bzw. Lackanstrich (varnish) und Klebstoff usw. so wie es ist, oder nach geeigneter Verarbeitung, wie Verdünnung oder Zugabe von Additiven verwendet werden. Auch kann das Polymere nach bekannten Verfahren, wie Ausfällung, Filtration, Trocknung usw. isoliert werden, um als Material für Schmelzformen zu dienen oder erneut in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, um als Form-Imprägnierlösung (impregnating solution moulding) verwendet zu werden. Die letzteren Verfahrensweisen sind auch anwendbar, wenn das Polymer als Precipitat erhalten wird. Bei den tatsächlichen Anwendungen kann das Polymere mit anderen Harzen vermischt werden oder es können ihm geeignete Additive zugesetzt werden.

Wie bisher beschrieben, können die Polymerisationsbedingungen in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der Art der Ausgangsmaterialien dem gewünschten Polymeren und der gewünschten Verwendung des Produktes ausgewählt werden. Genauere optimale Bedingungen für die individuelle Praxis können durch den Fachmann leicht empirisch ermittelt werden.

Die vorstehenden Polymerisationsbedingungen können durch Anwendung von, oder Kombination mit anderen bekannten Verfahrensweisen weiter verändert bzw. modifiziert werden.

Bestätigung der Polymerstruktur

Die Strukturen der Polymeren und der Zwischenprodukte, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, können nach bekannten Verfahren, wie IR-Absorptionsspektroskopie, NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse usw. bestimmt werden. Besonders die Bildung der Hydantoinringe kann durch IR-Absorptionsspektroskopie verfolgt werden.

Das Ausmaß der Polymerisation kann leicht durch Messung der Intrinsic-Viskosität bzw. grundmolaren Viskosität^{szahl} des Polymeren verfolgt werden. Normalerweise besitzt das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polymere eine Intrinsic-Viskosität ($\eta_{inh.}$), gemessen mit m-Cresol oder N-Methylpyrrolidon in einer Lösung mit einer Konzentration von 0,5 g/100 ml bei 30°C im Bereich von 0,1 bis 2.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyhydantoine, insbesondere aromatische Polyhydantoine weisen eine ausgezeichnete Wärmestabilität, elektrische Isolierung und mechanische Eigenschaften sowie eine hohe Löslichkeit auf. Die Polyhydantoine sind somit in einer großen Vielzahl organischer Lösungsmittel löslich und sind daher leicht verarbeitbar und für verschiedene Verwendungen geeignet, wie als elektrisches Isolationsmaterial, Maschinenteile usw. z. B. in Form von Überzügen, wie Draht, Emaillack (wire enamel), Klebstoff, Laminaten, geformten Produkten, Filmen, Fasern usw. Die Polyhydantoine weisen auch eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit anderen Harzen auf und können auf einem ähnlich großen Gebiet verwendet werden, wie solche gemischte Zusammensetzungen.

Erfindungsgemäß werden anstelle der Isocyanatverbindungen, deren industriell brauchbare Typen, die wie bereits erwähnt sehr beschränkt sind, die entsprechenden Aminverbindungen, die Vorläufer der ersteren sind, zur Durchführung einer Einstufenherstellung von Polyhydantoinen verwendet. So kann industriell eine große Vielzahl von Polyhydantoinen, die für verschiedene Verwendungen geeignet sind, mit Vorteil hergestellt werden.

Wie bereits erwähnt, ist es weiterhin erfindungsgemäß möglich, Hydantoinringe als copolymerisierende Komponente in wahlfreier Form und bei einem wahlfreien Verhältnis in verschiedenen Polykondensationsprodukten einzuführen, wie Polyimid, Polyamid, Polyester, Polyesteramid, Polyesterimid, Polycarbonat, Polyurethan, Polyharnstoff usw. Solche verschiedene Polymere er-

langen bei der Einführung der Hydantoinringe für die Praxis sehr wichtige und vorteilhafte Eigenschaften. Z. B. wird Polymeren vom vollständig aromatischen Typ, wie Polyimid, Polyamidimid, Polyamid, Polyester und Polyesterimid usw. eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verleiht, während sie ihre ihnen innewohnende hohe Wärmestabilität beibehalten. Somit weisen die modifizierten Polymeren eine merklich verbesserte Verarbeitbarkeit auf.

Andererseits kann Polycarbonat und bestimmten Polyestern, Polyamiden und Polyesteramiden eine merklich verbesserte Wärmestabilität verliehen werden, ohne ihre ihnen innewohnende Verarbeitbarkeit zu beeinträchtigen.

Es sei darauf hingewiesen, daß das für die Hydantoinringbildungsreaktion gemäß der Erfindung verwendete Diarylcarbonat auch an der Bildung von Polycarbonat-, Poyurethan- und Polyharnstoffbindungen als wesentliche Komponente teilnimmt und gleichzeitig die Wirkung aufweist, die Bildung der Amidbindungen und Esterbindungen in dem vorstehenden Polyamid, Polyester, Polyamidimid, Polyesterimid und Polyesteramid usw. zu beschleunigen. Daher werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl die gewünschte Modifizierung der Produkte durch Einführen der Hydantoinringe und die Beschleunigung der Polymerisation gleichzeitig erzielt, was einen wichtigen industriellen Vorteil der Erfindung darstellt.

Die während des erfindungsgemäßen Verfahrens als Nebenprodukte gebildeten Phenole können als Lösungsmittel für das Polymere so wie sie sind, verwendet werden oder sie können, wenn sie z. B. durch Destillation isoliert werden, in das Diarylcarbonatbildungssystem recycclisiert werden und werden somit nie verworfen.

Die erfindungsgemäße Reaktion, an der das Diarylcarbonat teilnimmt, weist eine für die Praxis zufriedenstellende Aktivität auf, jedoch schreitet die Reaktion mit einer mäßigen Geschwin-

digkeit fort, im Gegensatz zu den heftigen Reaktionen, wie die zwischen der primären oder sekundären Aminogruppe in den Glycinderivaten und der Isocyanatgruppe oder die zwischen der primären Aminogruppe und dem Carbonsäurehalogenid, die schwer zu kontrollieren sind.

Daher können die schmelzbaren oder löslichen Präpolymeren und quervernetzten Polymeren, in denen polyfunktionelle Verbindungen (zumindest trifunktionell) in beträchtlichen Verhältnissen verwendet werden, mit Hilfe stabiler bzw. konstanter Verfahrensschritte ohne lokalisierte Gelbildungen hervorzurufen hergestellt werden. D.h. erfindungsgemäß kann eine große Vielzahl Hydantoinring-enthaltender Polymere von geradkettigen Hochpolymeren/^{bis}zu Prepolymeren, die hoch quervernetzte dreidimensionale Polymere bilden können, leicht hergestellt werden. Somit ist der industrielle und praktische Wert des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Tat außerordentlich groß.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele erläutert, die jedoch lediglich zur Veranschaulichung dienen und keineswegs den Rahmen der vorliegenden Erfindung einschränken sollen.

Beispiel 1

7,40 Gramm (0,02 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,96 g (0,02 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden in 30 ml N-Methylpyrrolidon eingebracht und erhitzt, während der Alkohol und das Phenol bei ihrer Entstehung abdestilliert wurden. Die Temperatur erreichte schließlich 230° C, und die Polymerisation wurde 20 Stunden bei dieser Temperatur fortgeführt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das verbliebene System wurde 9 Stunden auf 240° C unter einem verminderten Druck von 1 mm Hg erhitzt, wobei ein bernsteinfarbener Feststoff zurückblieb. Das Polymere wurde in m-Cresol gelöst und in Äthanol gegossen, wobei ein leicht gelblich-braun gefärbtes flockiges Polymeres erhalten wurde. Das Produkt besaß eine Intrinsicviskosität gemessen in Cresol bei 30° C von 0,24; sein IR-Absorptionsspektrum wies die Hydantoincharakteristischen Absorptionen auf, und es stand in guter Übereinstimmung mit dem IR-Absorptionspektrum eines Polyhydantoins, das getrennt aus N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat hergestellt wurde. Als eine Cresollösung dieses Polymeren auf einen Glasbogen gestrichen wurde und 5 Minuten auf 300° C nach einer vorangehenden Trocknung erhitzt wurde, wurde ein biegsamer Film erhalten.

Beispiel 2

7,40 Gramm (0,02 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-Diaminodiphenylmethan, 3,96 g (0,02 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden in 50 ml Cresol gelöst und allmählich auf 230° C erhitzt. Das System wurde unter Abdestillieren des gebildeten Alkohols zusammen mit dem Cresol bei dieser Temperatur 7 Stunden polymerisiert. Ein Teil der Polymerlösung wurde als Probe entnommen und in Äthanol gegossen, wobei ein Polymeres ausfiel, welches eine Intrinsicviskosität von 0,18 aufwies. Das Lösungsmittel wurde aus der ver-

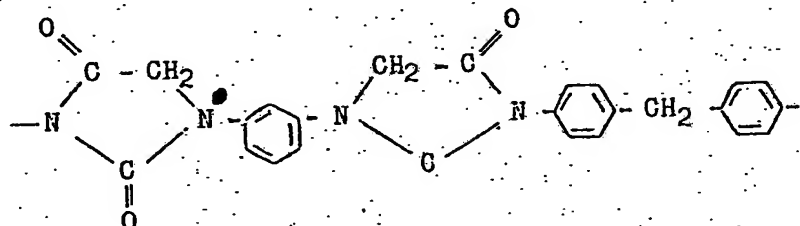
509822/0013

ORIGINAL INSPECTED

bliebenen Polymerlösung abdestilliert und das verbliebene System wurde unter einem reduzierten Druck von 1 mm Hg. auf 240° C. erhitzt. Dadurch wurde das Polymerisationsausmaß weiter erhöht, und das Polymere wies eine Intrinsicviskosität von 0,25 auf. Das IR-Spektrum des Polymeren entsprach demjenigen des Produktes des Beispiels 1.

Beispiel 3

2,80 Gramm (0,01 Mol) m-Bis-(äthoxycarbonylmethylamino)-benzol, 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat wurden 10 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben und in einer dem Beispiel 1 ähnlichen Weise schließlich 6 Stunden bei 220° C erhitzt. So wurde ein Hydantoinring enthaltendes Polymeres der nachstehenden Formel erhalten:



Das Polymere besaß eine Intrinsicviskosität bzw. grundmolare Viskositätszahl von 0,33 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C). Sein IR-Absorptions-Spektrum wies die hydantoinringcharakteristische Absorption bei 1770 cm⁻¹ und 1715 cm⁻¹ auf, was dem IR-Absorptionsspektrum eines den Hydantoinring enthaltenden Polymeren entsprach, welches getrennt durch Polymerisation von m-Di-(äthoxycarbonylmethylamino)-benzol und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat erhalten wurde. Analyse:

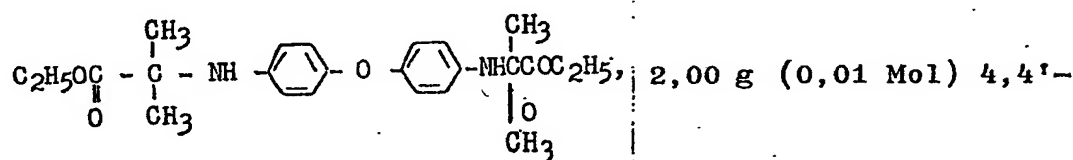
	C	H	N
berechnet	68,48 %	4,14 %	12,78 %
gefunden	68,55 %	4,63 %	12,92 %

Die Wärmestabilität des Polymeren wurde durch thermogravimetrische Analyse (Erwärmungsgeschwindigkeit: 5° C pro Minute), wobei die folgenden vorteilhaften Ergebnisse erhalten wurden, bestimmt:

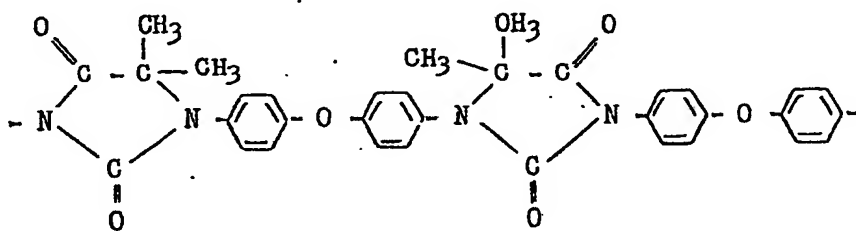
	in d r Luft	in N ₂
Temperatur bei Beginn des Gewichtsverlustes (°C)	320	380
Temperatur, bei der ein erheblicher Gewichtsverlust bemerkt wurde (°C)	380	400

Beispiel 4

4,28 Gramm (0,01 Mol) eines Glycinderivates der Formel



Diaminodiphenyläther und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat wurden in 15 ml Cresol gelöst und schließlich 5 Stunden in einer dem Beispiel 1 ähnlichen Weise auf 200° C und weiter 5 Stunden unter einem verminderten Druck von 1 mm Hg bei 240° C erhitzt. Danach wurde ein den Hydantoinring enthaltendes Polymeres, welches aus der folgenden sich wiederholenden Struktureinheit zusammengesetzt war, erhalten:



Das Polymere besaß eine Intrinsicviskosität bzw. grundmolare Viskositätszahl von 0,26 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C) und sein IR-Absorptions-Spektrum wies die Valenzschwingungsabsorption des Carbonyls, hervorgerufen durch den Hydantoinring bei 1770 und 1710 cm⁻¹, die Absorption des Benzolrings bei 1600 cm⁻¹ und die charakteristische Absorption der Methylgruppensubstituenten in den Hydantoinringen bei 1460 und 1370 cm⁻¹ auf. Auch das NMR-Spektrum (gemessen in

CDCl_3) wies den Singlet-Peak des Methylprotons auf bei δ (delta) 1,55 ppm und komplexe Peaks der Protonen des Benzolrings bei δ 7,1, 7,25, 7,31, 7,49 und 7,62 ppm. Das Verhältnis der Peakfläche der Methylprotonen zu derjenigen des Benzolrings betrug 3:4, welches in guter Übereinstimmung steht mit dem theoretischen Wert und die Bildung des Polymeren mit der vorstehenden Struktur bestätigt. Die thermogravimetrische Analyse des Polymeren (in der Luft mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 5°C pro Minute) zeigte eine gute thermische Stabilität an, wobei der Gewichtsverlust bei einer Temperatur von 350°C begann und ein 10 %iger Gewichtsverlust bei einer Temperatur von etwa 400°C vorlag.

Der aus diesem Polymeren erhaltene Film besaß die folgenden physikalischen Eigenschaften nach einer 5-Minuten-Wärmebehandlung bei 300°C :

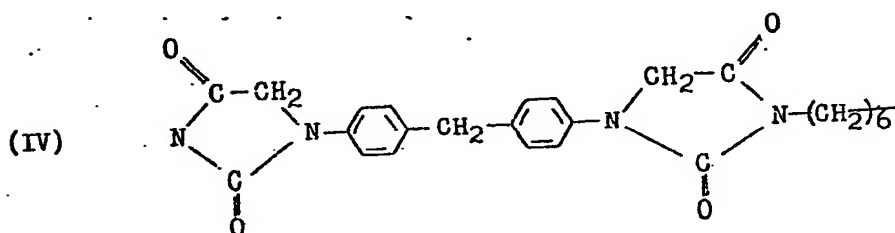
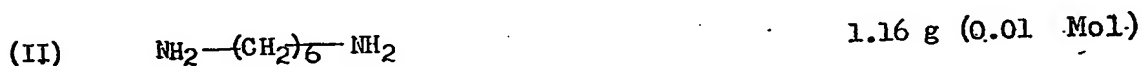
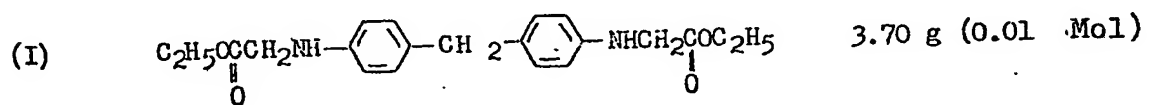
Stärke (Mikron)	53
Dichte (g/cm^3)	1,22
Festigkeit (tenacity) (kg/mm^2)	8,3
Dehnung (%)	45
Wasserabsorption (%) (in Wasser 24 Stunden)	3,2
Formenbeständigkeit (Schrumpfung %)	
30 Min. bei 270°C in der Luft	0
30 Min. bei 300°C in der Luft	3
Verformungstemperatur unter Spannung bzw. Dehnung (deformation temperature under tension) ($^\circ \text{C}$)	260.

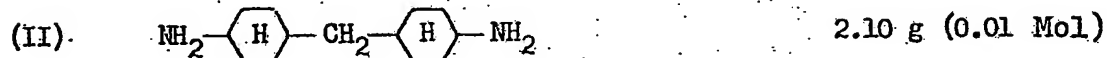
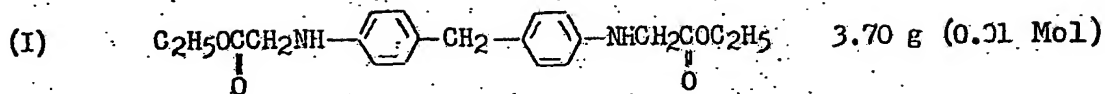
Beispiele 5 - 26

In diesen Beispielen wurden Hydantoinring enthaltende Polymere (IV) aus verschiedenen Glycinderivaten (I), Polyaminen (II) und Diarylcarbonat (III) in einer dem Beispiel 4 ähnlichen

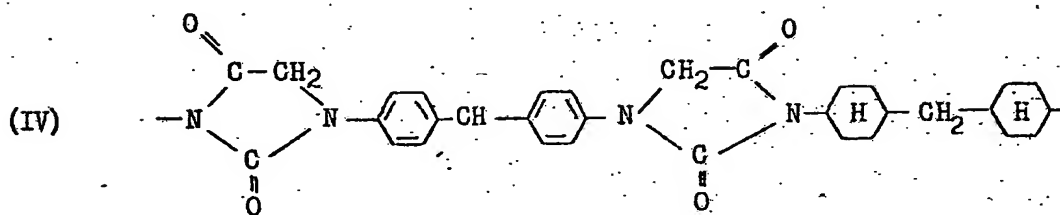
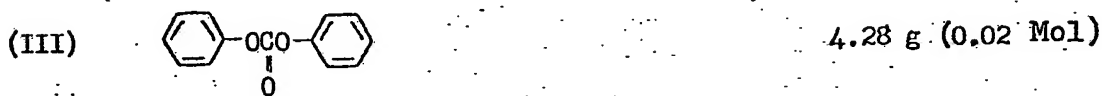
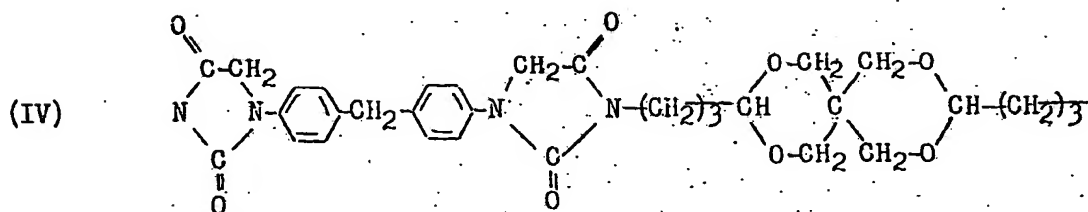
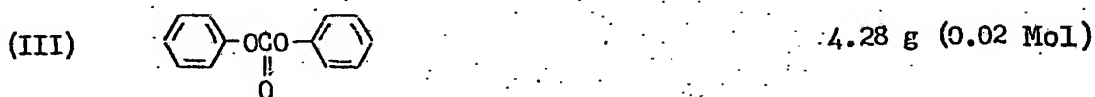
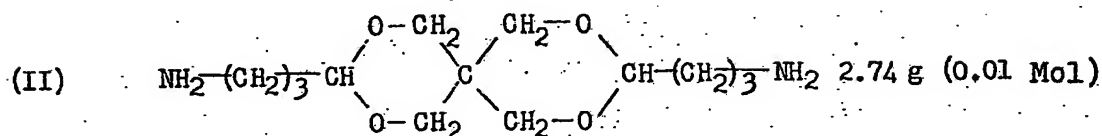
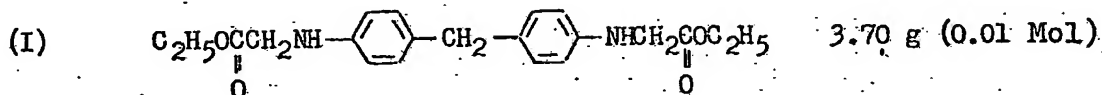
Weise hergestellt. Die Arten und verwendeten Mengen der Ausgangsmaterialien und die sich wiederholenden Struktureinheiten (IV) der Produkte sind nachstehend angegeben. Auch die Reaktionsbedingungen sowie die grundmolaren Viskositätszahlen, die Werte der Elementaranalyse und die charakteristischen Absorptionen im IR-Spektrum der Polymere sind in Tabelle 1 angegeben.

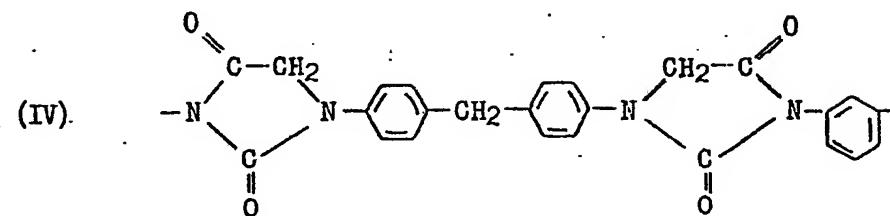
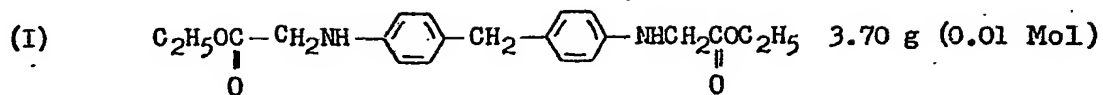
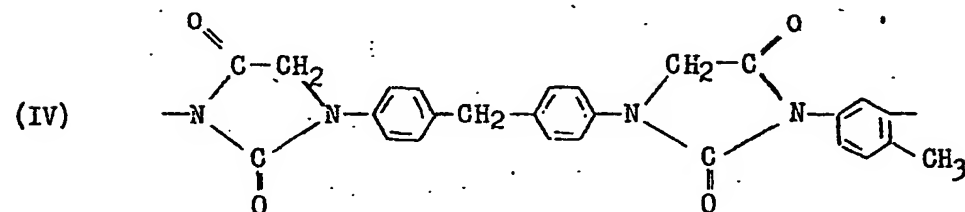
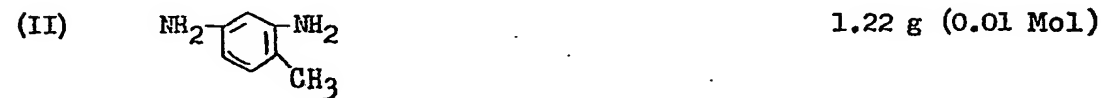
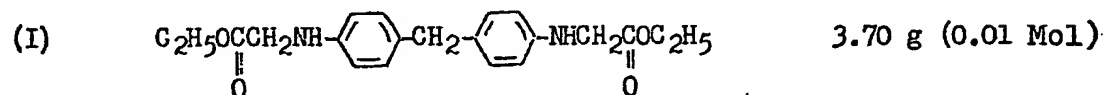
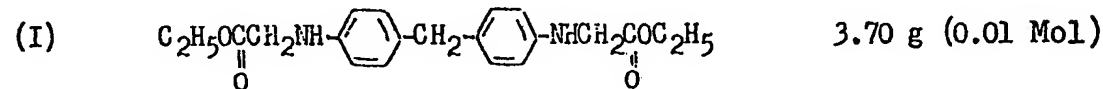
Beispiel 5

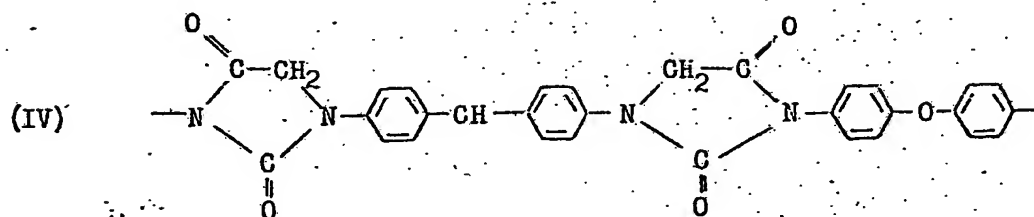
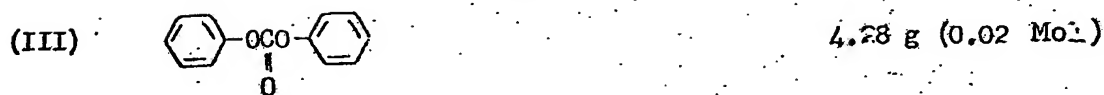
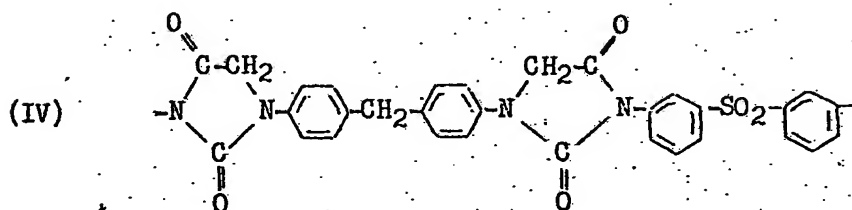
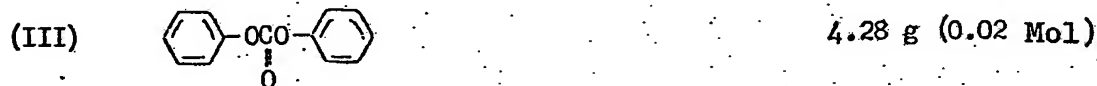
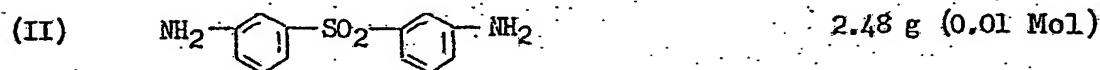
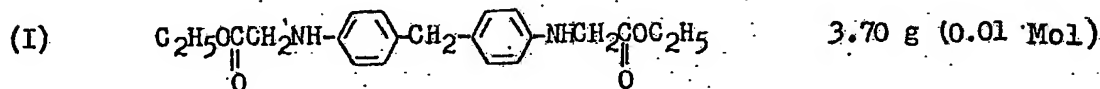
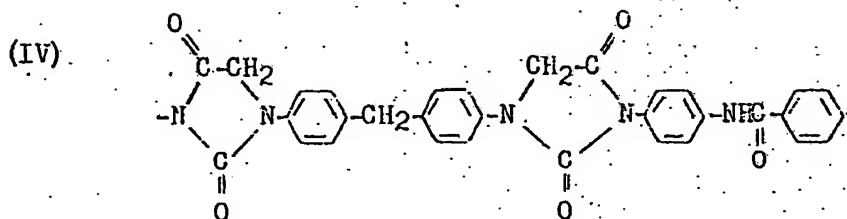
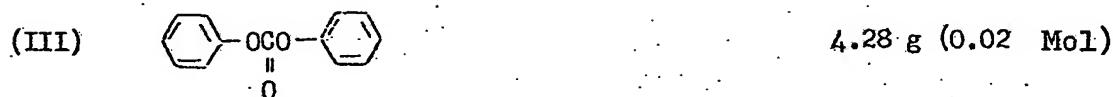
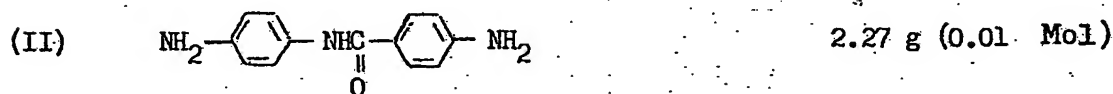
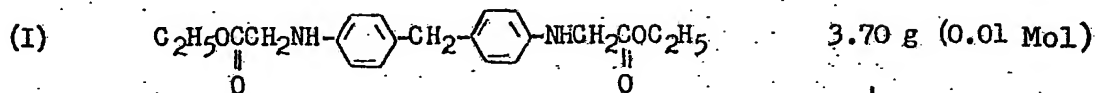


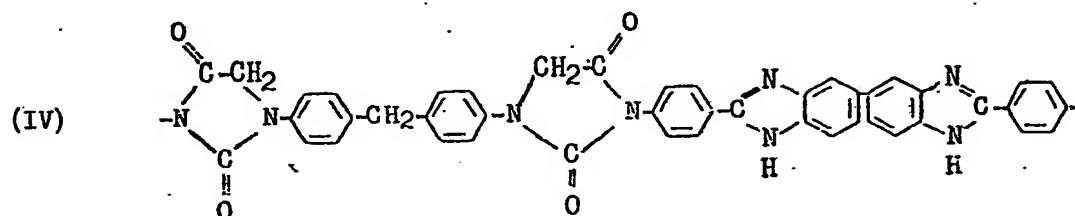
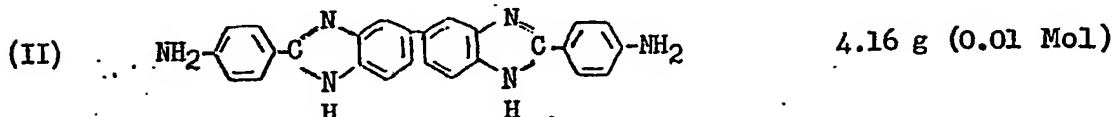
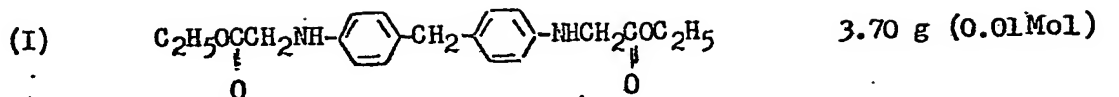
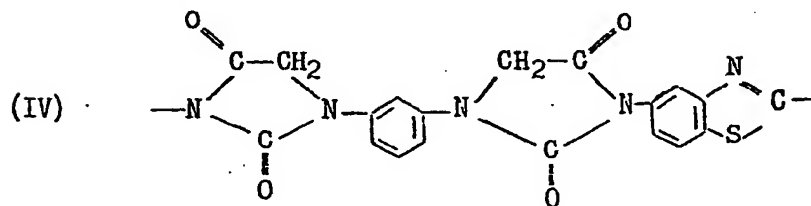
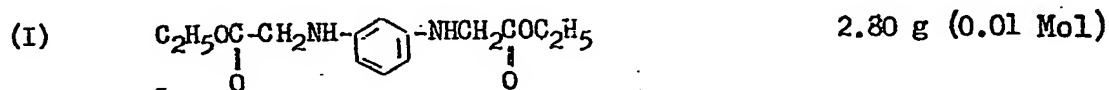
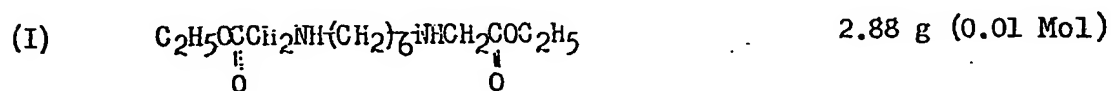
Beispiel 6

(cis/trans = 30/70)

Beispiel 7

Beispiel 8Beispiel 9Beispiel 10

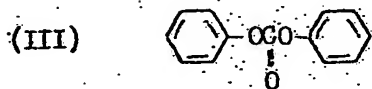
Beispiel 11Beispiel 12

Beispiel 13Beispiel 14Beispiel 15

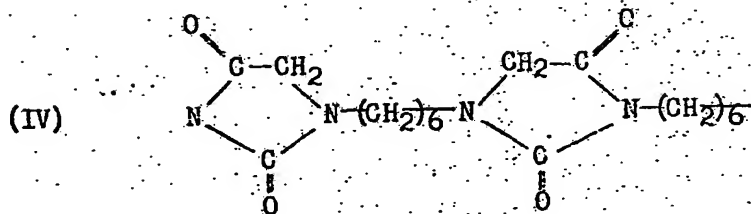
2358504



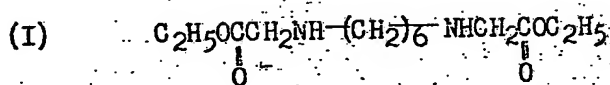
1.16 g (0.01 Mol)



4.28 g (0.02 Mol)



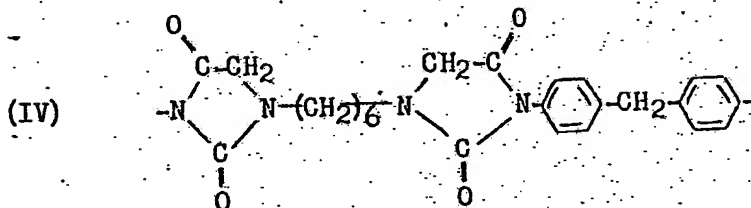
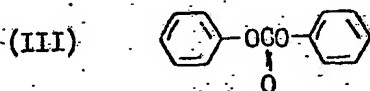
Beispiel 16



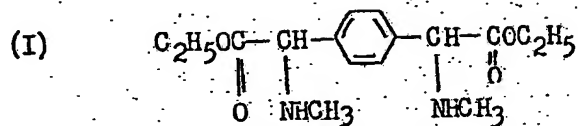
2.88 g (0.01 Mol)



1.98 g (0.01 Mol)



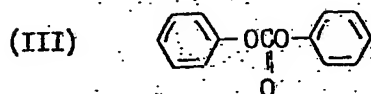
Beispiel 17



3.08 g (0.01 Mol)

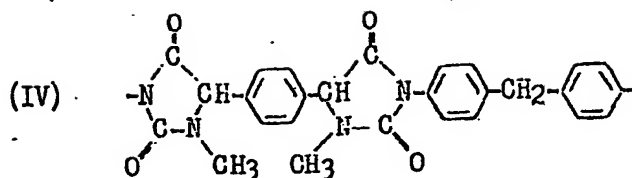
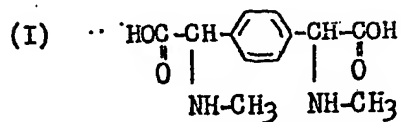


1.98 g (0.01 Mol)

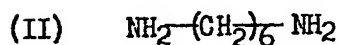


4.28 g (0.02 Mol)

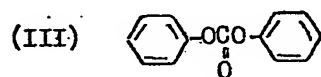
- 72 -

Beispiel 18

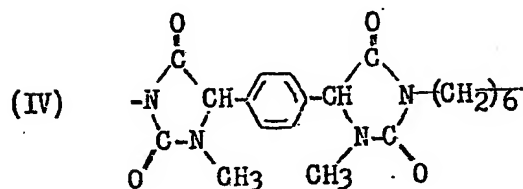
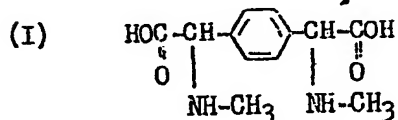
2.52 g (0.01 Mol)



1.16 g (0.01 Mol)



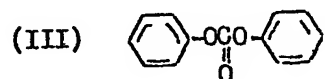
4.28 g (0.02 Mol)

Beispiel 19

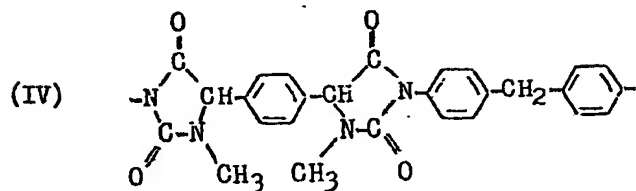
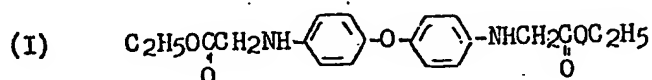
2.52 g (0.01 Mol)



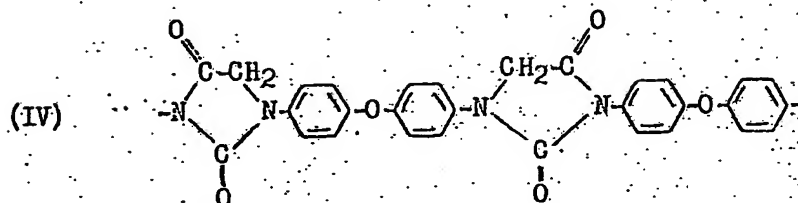
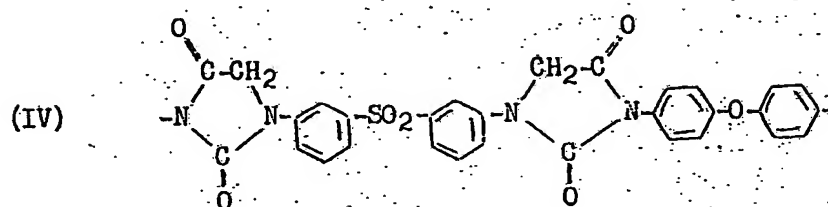
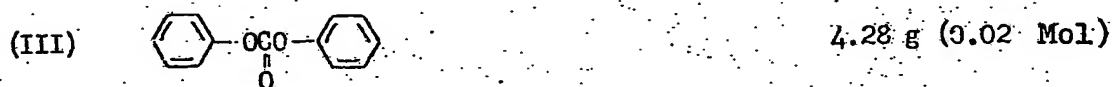
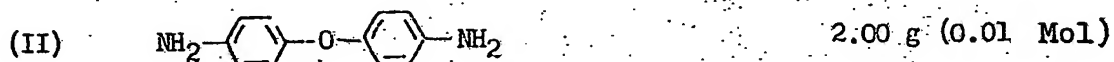
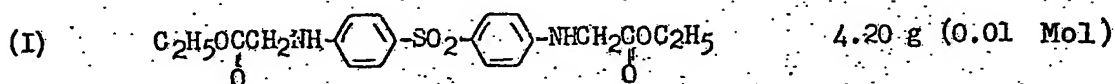
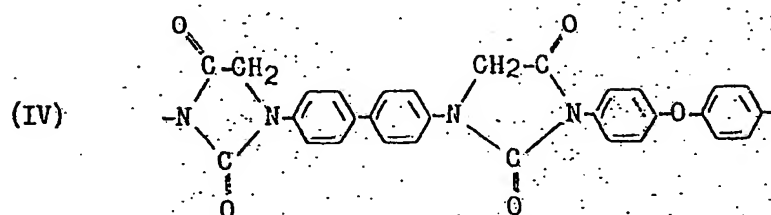
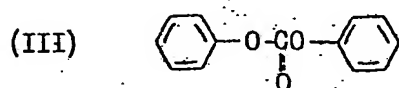
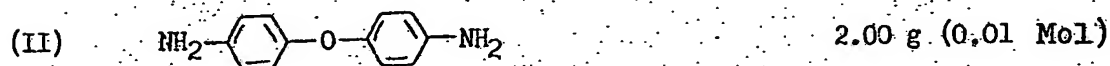
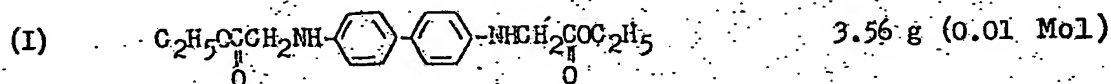
1.98 g (0.01 Mol)

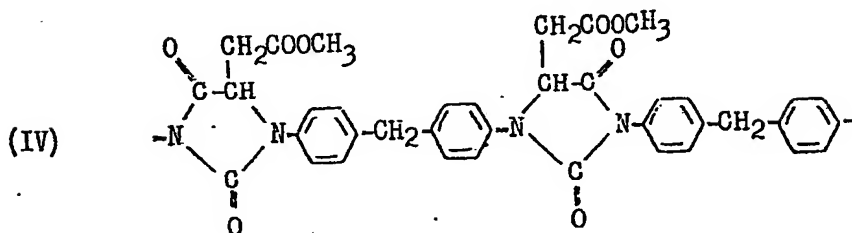
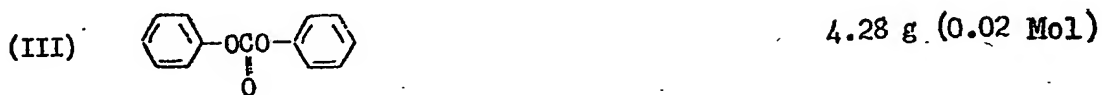
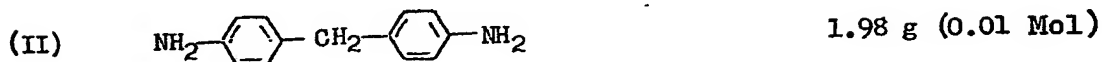
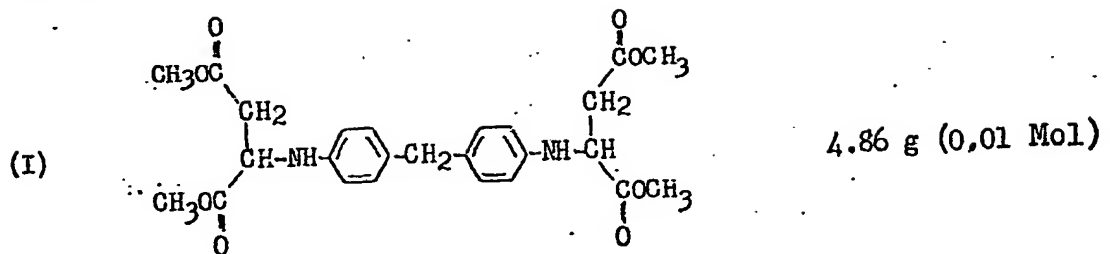
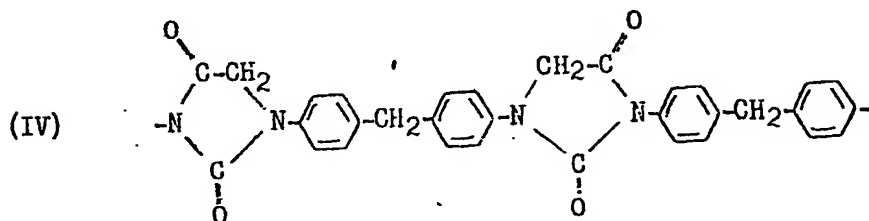
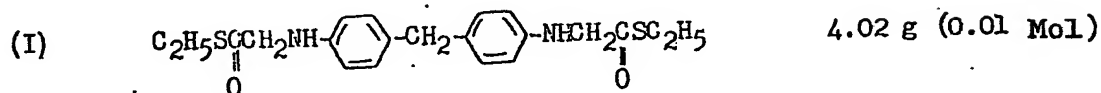
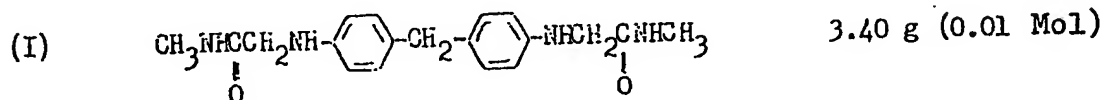


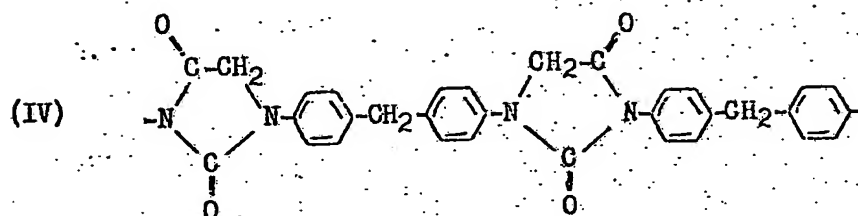
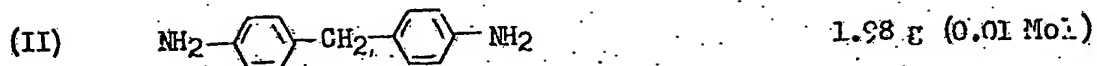
4.28 g (0.02 Mol)

Beispiel 20

3.72 g (0.01 Mol)

Beispiel 21Beispiel 22

Beispiel 23Beispiel 24Beispiel 25



Beispiel 26

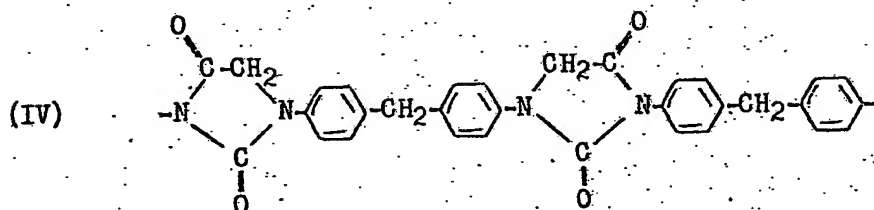
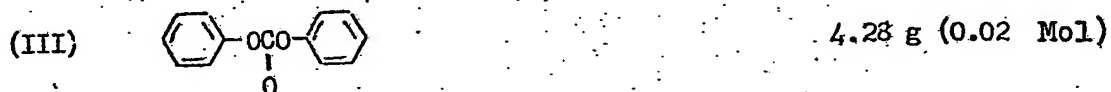
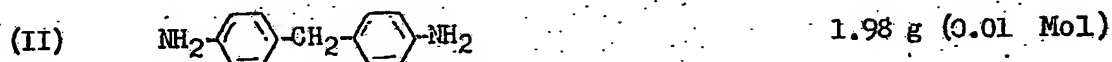
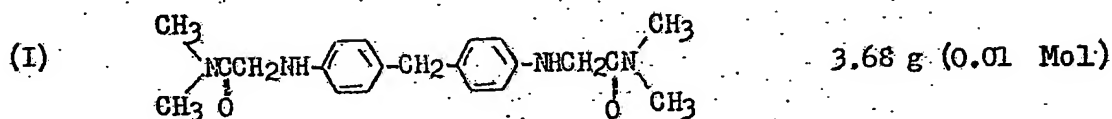


Tabelle 1

Bsp No.	Lösungs- mittel (ml)	Polymerisation 1) Temp./Std./Druck. (°C./Std./mm Hg abs.)	Intrinsic-Viskosität (dl/g) (N-methylpyrrolidon, 30°C.)	Characteristische Absorption im IR-Absorptions- spektrum (cm ⁻¹)	Elementaranalyse. C (%) H (%) N (%)
5	Cresol (6)	220/5	0.30	1770, 1700 (Hydantoin)	berech. 67.25 5.87 12.55 gefund. 67.36 5.52 12.83
6	N-Methyl- pyrrolidon (10)	220/5	0.28	1770, 1710 (Hydantoin)	berech. 71.09 6.71 10.36 gefund. 71.13 6.92 10.58
7	Cresol (8)	220/5	0.24	1770, 1705 (Hydantoin)	berech. 63.56 6.00 9.27 gefund. 63.83 6.32 9.53
8	N-Methyl- pyrrolidon (10)	240/10	0.12	1775, 1720 (Hydantoin)	berech. 68.48 4.14 12.78 gefund. 68.23 4.26 12.63
9	Hexamethyl- phosphorimid (10)	180/9 und 230/5/1	0.18	1775, 1725 (Hydantoin)	berech. 69.01 4.46 12.38 gefund. 69.32 4.58 12.63
10	N-Methyl- caprolactam (10)	230/9 und 250/5/1	0.11	1775, 1720 (Hydantoin)	berech. 70.18 4.18 10.56 gefund. 70.36 4.52 10.32
11	N-Methyl- pyrrolidon (15)	220/5	0.11	1770, 1720 (Hydantoin)	berech. 66.18 3.94 9.96 gefund. 66.33 4.32 9.63
12	do. (10)	230/20	0.21	3350, 1645 (Amid); 1770, 1715 (Hydantoin)	berech. 68.92 4.16 12.56 gefund. 68.78 4.32 12.88
13	do. (15)	220/5	0.29	2000 - 3700 (Imidazol) 1770, 1710 (Hydantoin)	berech. 72.37 4.05 15.01 gefund. 72.58 4.32 15.28
14	do. (9)	220/5	0.19	1770, 1725 (Hydantoin) 1590 (Thiazol)	berech. 56.29 2.74 17.28 gefund. 56.52 2.83 17.35

Tabelle 1 (Fortsetzung)

15	Sulfolan (15)	210/6	0.21	1770, 1720 (Hydantoin)	ber. gef.	59.32 59.21	7.74 7.53	15.37 15.02
16	γ -Butyro- lacton (15)	230/6	0.18	1770, 1720 (Hydantoin)	ber. gef.	67.25 67.36	5.87 5.93	12.55 12.83
17	N-Methyl- pyrrolidon (10)	230/10	0.21	1775, 1720 (Hydantoin)	ber. gef.	69.51 69.73	4.75 4.53	12.01 12.32
18	do. (10)	230/10	0.25	1775, 1720 (Hydantoin)	ber. gef.	62.48 62.36	6.29 6.56	14.58 14.32
19	do. (10)	230/13 und 210/10/1	0.11	1770, 1710 (Hydantoin)	ber. gef.	69.51 69.73	4.75 4.86	12.01 12.36
20	do. (10)	200/10 und 240/10/1	0.36	1780, 1715 (Hydantoin)	ber. gef.	67.66 67.83	3.79 3.83	10.52 10.82
21	do. (15)	230/10 und 250/10/1	0.11	1770, 1720 (Hydantoin)	ber. gef.	62.06 62.37	3.47 3.56	9.65 9.73
22	do. (15)	230/10 und 250/10/1	0.26	1770, 1720 (Hydantoin)	ber. gef.	69.76 69.73	3.90 3.63	10.85 10.98
23	do. (15)	200/10 und 250/10/1	0.14	1760, 1705 (Hydantoin) 1705 (Ester)	ber. gef.	67.85 67.53	4.80 4.68	8.33 8.56
24	do. (15)	160/10	0.32	1770, 1715 (Hydantoin)	ber. gef.	72.71 72.52	4.58 4.48	10.60 10.72
25	do. (15)	250/10 und 250/10/1	0.16	1770, 1715 (Hydantoin)	ber. gef.	72.71 72.82	4.58 4.52	10.60 10.98
26	do. (15)	250/10 und 250/10/1	0.16	1770, 1715 (Hydantoin)	ber. gef.	72.71 72.68	4.58 4.51	10.60 10.96

1) wenn nicht vermerkt, bei normalem Druck polymerisiert.

Beispiel 27

9,90 Gramm (0,05 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 7,20 g (0,05 Mol) Dimethylmaleat und 0,5 g Essigsäure wurden zu 5 ml Benzol zugegeben und unter Erwärmen 10 Stunden auf 80° C erhitzt. Nach der Reaktion wurde das Benzol abdestilliert, wobei eine viskose Lösung zurückblieb, die in der Hauptsache aus dem Dimethylmaleataddukt von 4,4'-Diaminodiphenylmethan zusammengesetzt war. Der Lösung wurden 30 ml N-Methylpyrrolidon und 10,70 g (0,05 Mol) Diphenylcarbonat zugegeben, und es wurde unter einem Stickstoffstrom während 19 Stunden unter Erhitzen auf 210° C gerührt. Alkohol und Phenol wurden bei ihrer Bildung abdestilliert. Die so erhaltene dunkelbraune Polymerlösung wurde in Wasser gegossen und die Intrinsicviskosität des ausgefallenen Polymeren betrug 0,25, gemessen in m-Cresol bei 30° C. Das IR-Absorptions-Spektrum des Polymeren wies, abgesehen von den hydantoincharakteristischen Absorptionen die Absorption der Estergruppe bei 1720 cm⁻¹ auf.

Beispiel 28

5,90 Gramm (0,05 Mol) α -Amino- ϵ -caprolactam und 10,70 g (0,05 Mol) Diphenylcarbonat wurden 20 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben, und es wurde langsam unter Rühren in einem Stickstoffstrom erhitzt. Bei etwa 40° C begann sich ein weißer Niederschlag zu bilden, welcher unter fortwährendem Erwärmen unter Rühren sich unter Bildung einer homogenen Lösung wieder auflöste. Schließlich wurde die Polymerisation 10 Stunden bei 185° C durchgeführt, wobei ein dunkelbraunes Polymeres erhalten wurde. Die Polymerlösung wurde auf eine Steinsalzplatte gestrichen 10 Minuten auf 250° C erhitzt und der IR-Analyse unterworfen. Das Spektrum wies die hydantoincharakteristischen Absorptionen bei 1760 und 1710 cm⁻¹ auf.

Beispiel 29

1,98 Gramm (0,01 Mol) N-(m-Aminophenyl)-glycinäthylester und 2,14 g (0,01 Mol) Diphenylcarbonat wurden 8 ml N-Methyl-

509822/0813

pyrrolidon zugegeben und es wurde langsam unter Rühren erhitzt. Die Polymerisation wurde 10 Stunden, nachdem die Temperatur 200°C erreichte unter Entfernen der Nebenprodukte Äthanol und Phenol fortgeführt. Als das Rühren beim Abdestillieren des Lösungsmittels schwer wurde, wurden auf einmal 5 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Polymere unter Rühren in eine große Menge Wasser gegeben und der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene gelblich-braune Polymere wies eine Intrinsicviskosität bzw. grundmolare Viskositätszahl von 0,25 dl/g auf (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30°C). Sein IR-Absorptionsspektrum wies die hydantoincharakteristischen Absorptionen bei 1770 und 1710 cm^{-1} auf. Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet	62,07 %	3,47 %	16,09 %
gefunden	62,36 %	3,63 %	16,28 %

Beispiel 30

4,46 Gramm (0,02 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoesäure, 3,96 g (0,02 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden in 20 ml N-Methylpyrrolidon aufgelöst, und es wurde langsam in einem Stickstoffstrom unter Rühren erhitzt. Das Polymere fiel während der anfänglichen Polymerisationsperiode aus, vermutlich weil das aus der Polymerisation als Nebenprodukt gebildete Phenol mit N-Methylpyrrolidon unter Verminderung der Lösungsfähigkeit des ersteren ein gemischtes Lösungsmittel bildete. Als das Erwärmen auf oberhalb des Siedepunktes des Phenols fortgesetzt wurde und das Phenol mit einem Teil des N-Methylpyrrolidons abdestilliert wurde, löste sich das Polymere wiederum auf.

Die Polymerisation wurde 6 Stunden bei 230°C unter Abdestillieren des gebildeten Alkohols und Phenols 6 Stunden fortgesetzt. Die Polymerisation schritt homogen fort, wobei schließlich eine viskose Polymerlösung erhalten wurde. Als ein

Teil der Lösung als Probe entnommen wurde und in Wasser ausgefällt wurde, wurde ein flockiger Feststoff erhalten, der eine grundmolare Viskositätszahl von 0,25 dl/g, gemessen in Cresol bei 30° C, aufwies. Die verbliebene Lösung, aus der das Lösungsmittel herausdestilliert wurde, wurde unter einem verminderten Druck von 1 mm Hg weitere 9 Stunden auf 240° C erhitzt, wonach ein bernsteinfarbener Feststoff erhalten wurde. Der Feststoff wurde in m-Cresol gelöst und in Äthanol zur Ausfällung gegossen. Das so abgetrennte Polymere wies eine grundmolare Viskositätszahl von 0,39 auf. Der aus der m-Cresol-Lösung gegossene Film wurde zunächst bei 130° C getrocknet und dann 5 Minuten bei 300° C wärmebehandelt, wobei ein sehr biegsamer Film erhalten wurde.

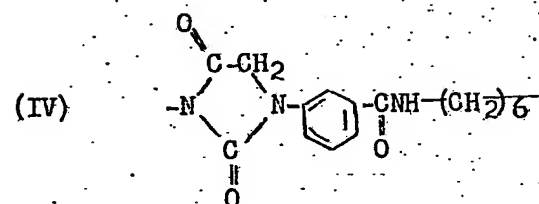
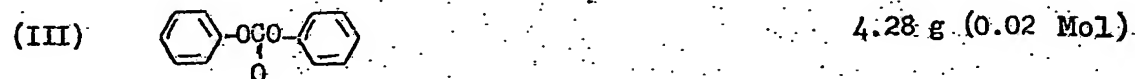
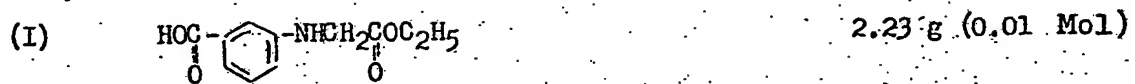
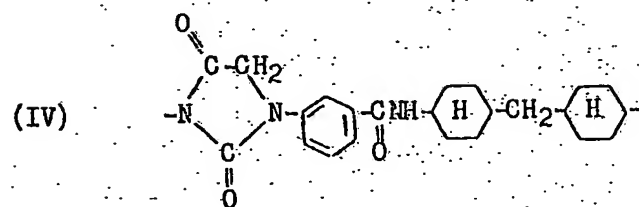
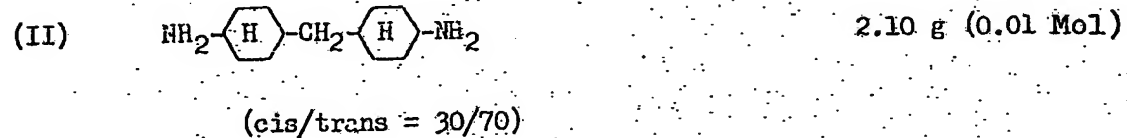
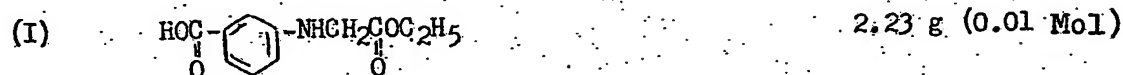
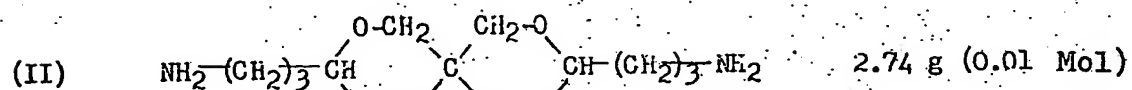
Das IR-Absorptions-Spektrum des Polymeren wies die hydantoincharakteristische Absorption bei 1780 und 1720 cm^{-1} und diejenige der Amidbindung bei 1650 cm^{-1} auf. Das Spektrum stand in guter Übereinstimmung mit demjenigen eines durch Polymerisation von m-Äthoxycarbonylmethylamino-Benzoesäure und 4,4-Diphenylmethandiisocyanat getrennt hergestellten Polymeren.

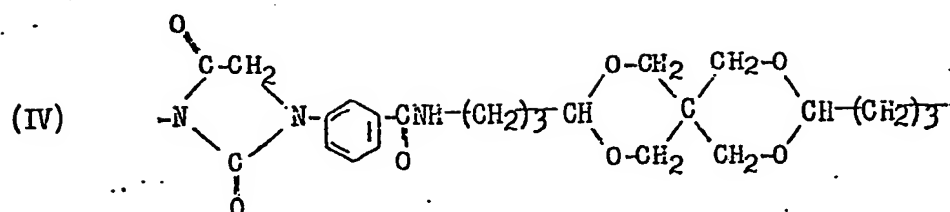
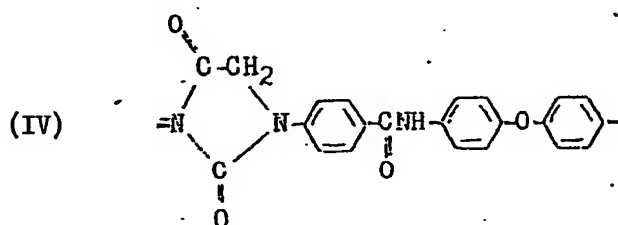
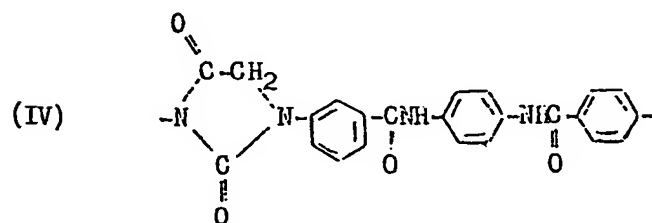
Beispiel 31

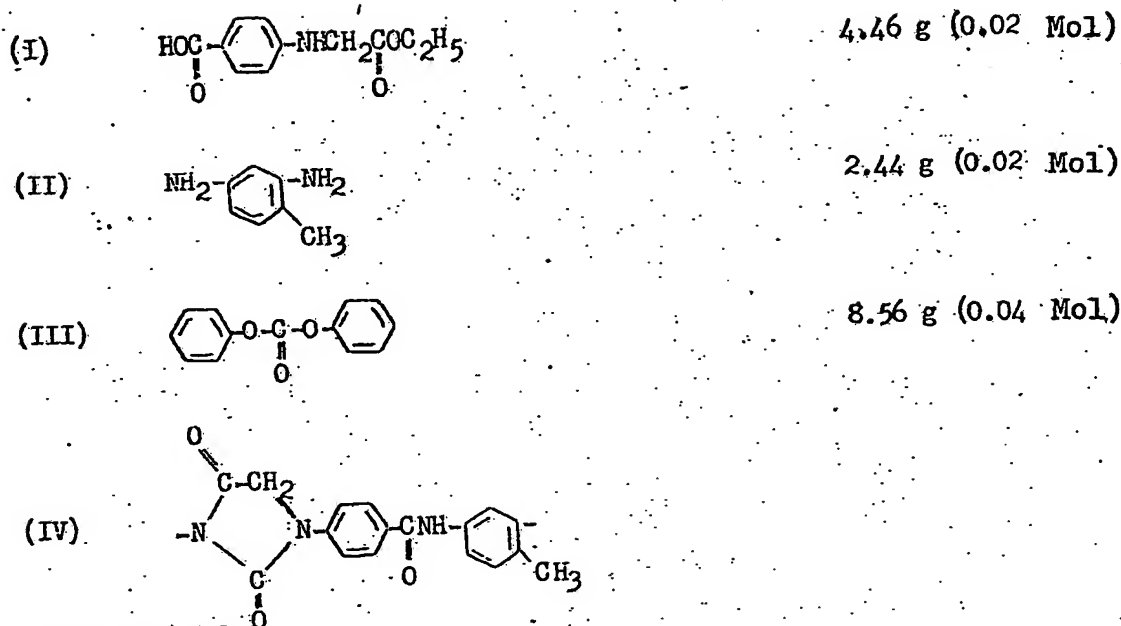
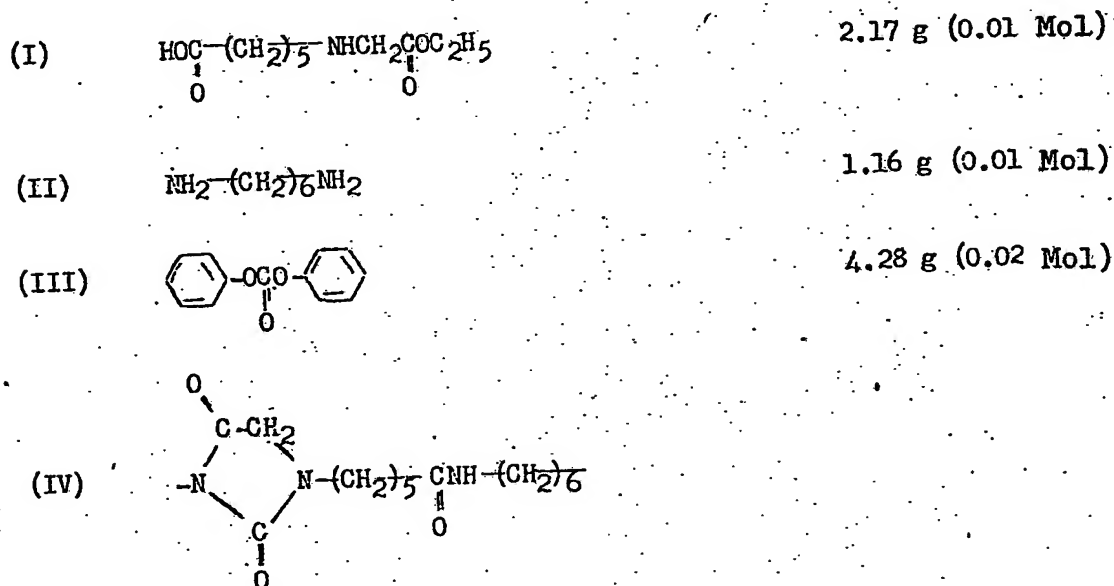
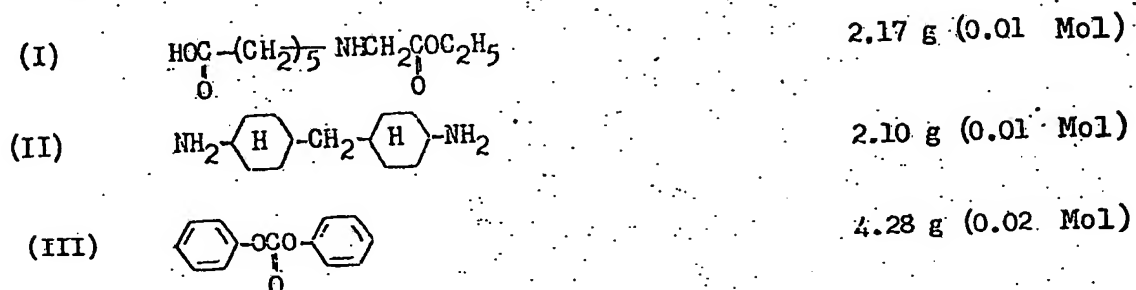
4,46 Gramm (0,02 Mol) p-Äthoxycarbonylmethylamino-benzoesäure, 3,96 g (0,02 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden 30 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben und in einer dem Beispiel 1 ähnlichen Weise polymerisiert. So wurde ein Polymeres mit einer Intrinsicviskosität in m-Cresol von 0,21 erhalten.

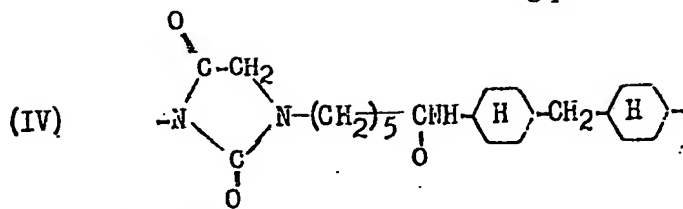
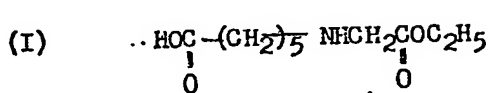
Beispiele 32 - 43

In diesen Beispielen wurden in einer dem Beispiel 30 ähnlichen Weise Poly-(hydantoin-amide) aus verschiedenen, die Carboxylgruppe enthaltenden Glycinderivaten, Polyaminen und Diarylcarbonaten hergestellt. Die Arten und Mengen der Ausgangs- die Carboxylgruppe enthaltenden Glycinderivate (I), des Polyamins (II) und des Diarylcarbonats (III) sowie die sich wiederholenden Struktureinheiten (IV) der Produkte waren wie nachstehend angegeben. Ferner sind die Reaktionsbedingungen und Elementaranalysen und charakteristischen Absorptionen im IR-Spektrum der Produkte in Tabelle 2 zusammengefaßt.

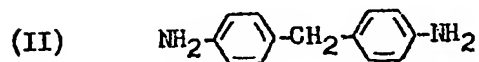
Beispiel 32Beispiel 33Beispiel 34

Beispiel 35Beispiel 36

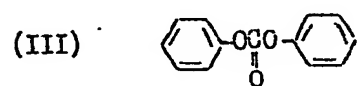
Beispiel 37Beispiel 38Beispiel 39

Beispiel 40

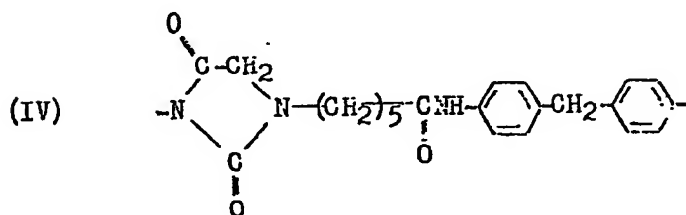
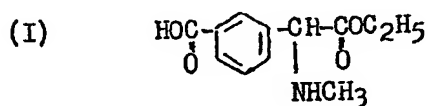
2.17 g (0.01 Mol)



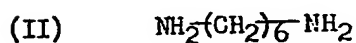
1.98 g (0.01 Mol)



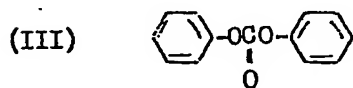
4.28 g (0.02 Mol)

Beispiel 41

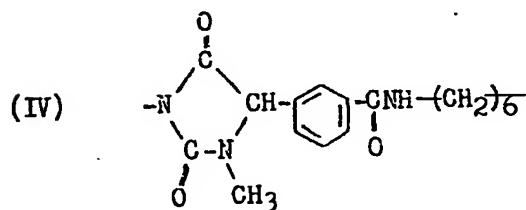
2.37 g (0.01 Mol)



1.16 g (0.01 Mol)



4.28 g (0.02 Mol)



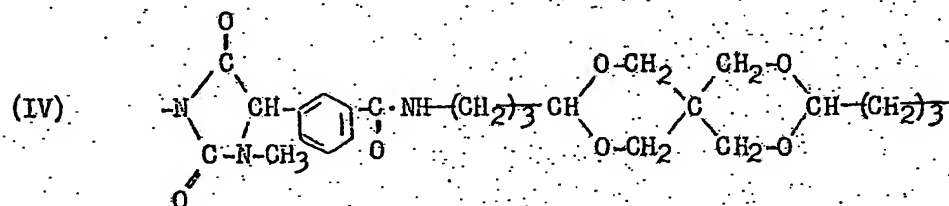
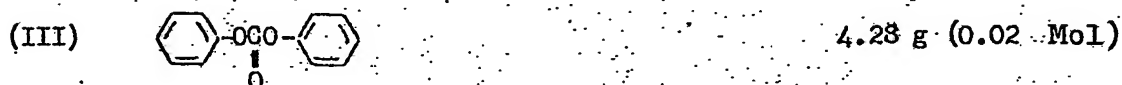
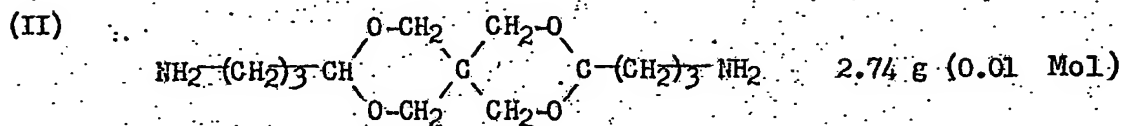
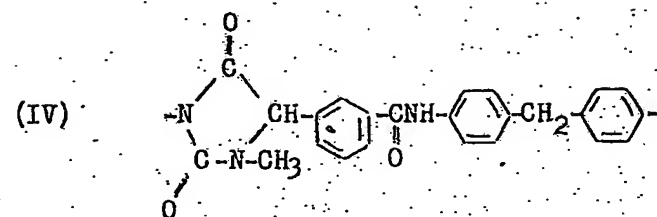
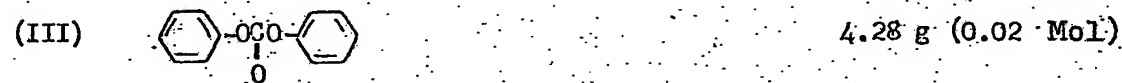
Beispiel 42Beispiel 43

Tabelle 2

Bsp. No.	Lösungs- mittel (ml)	Polymerisation 1) Temp./Std./Druck (°C./Std./mm Hg abs.)	Intrinsic Viscosity (dl/g) (N-Methylpyrrolidin, don., 30°C.)	Characteristische Absorption im IR-Spektrum (cm ⁻¹)	Elementaranalyse C(%) H(%) N(%)
32	N-Methyl- pyrrolidon (8)	220/10 und 240/10/1	0.35	3350, 1650 (Amid.) 1770, 1710 (Hydantoin)	ber. 63.77 6.36 13.95 gef. 63.52 6.15 14.25
33	Dimethylacet- amid (8)	190/10 und 240/10/1	0.25	3400, 1650 (Amid.) 1770, 1710 (Hydantoin)	ber. 69.85 7.39 10.63 gef. 69.83 7.21 10.96
34	do. (10)	290/10 und 240/10/1	0.31	3400, 1650 (Amid.) 1770, 1710 (Hydantoin)	ber. 60.12 6.36 9.15 gef. 60.35 6.31 9.52
35	N-Methyl- pyrrolidon (40)	240/9 und 250/9/1	0.32	3400, 1650 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin)	ber. 68.56 3.92 10.91 gef. 68.21 3.71 10.83
36	do. (10)	230/5 und 250/9/1	0.10	3300, 1655 (Amid.) 1775, 1720 (Hydantoin)	ber. 66.98 3.91 13.59 gef. 66.76 3.83 13.73
37	Dimethyl- formamid (15)	230/5 und 250/9/1	0.29	3400, 1655 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin)	ber. 66.44 4.26 13.68 gef. 66.38 4.13 13.86
38	N-Methyl- pyrrolidon (5)	230/10	0.21	3400, 1660 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin)	ber. 60.99 8.53 14.23 gef. 60.73 8.32 14.11
39	do. (6)	230/10	0.31	3400, 1660 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin)	ber. 67.83 9.06 10.79 gef. 67.78 9.32 10.58
40	Dimethyl- formamid (8)	230/10 und 230/5/1	0.28	3400, 1660 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin)	ber. 70.01 6.14 11.13 gef. 70.03 6.32 11.32
41	N-Methyl- pyrrolidon (7)	230/10	0.16	3350, 1660 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin)	ber. 64.74 6.71 13.33 gef. 64.76 6.38 13.52
42	do. (10)	230/10	0.23	3400, 1660 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin)	ber. 60.87 6.60 8.87 gef. 60.76 6.73 8.53
43	do. (10)	230/10	0.29	3400, 1660 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin)	ber. 72.53 4.82 10.57 gef. 72.63 4.52 10.59

1) Wenn nicht vermerkt, bei normalem Druck polymerisiert.

Beispiel 44

3,70 Gramm (0,01 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,96 g (0,02 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden 15 ml m-Cresol zugegeben, und es wurde innerhalb zwei Stunden langsam von Zimmertemperatur auf 180° C erhitzt. Das System wurde weitere 3 Stunden unter Erwärmen auf 200° C kondensiert, wobei eine Lösung eines Hydantoinoligomers erhalten wurde, welches terminales Phenylcarbamat enthielt. Der Lösung wurden dann 1,92 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben, und es wurde 20 Stunden unter Erwärmen bei 200° C polymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung ergab beim Aufstreichen auf eine Kupferplatte bei vorherigem Trocknen und Erwärmen während 8 Stunden auf 300° C einen zähen und biegsamen Überzugsfilm.

Beispiel 45

8,16 Gramm Trimellithsäureanhydrid und 9,90 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan wurden einem gemischten Lösungsmittel aus 20 ml m-Cresol und 5 ml Xylol zugegeben, es wurde langsam in einem Stickstoffstrom erhitzt und schließlich wurde unter Abdestillieren des gebildeten Wassers 3 1/2 Stunden bei 200° C erhitzt und polymerisiert. Der erhaltenen Lösung wurden 2,78 g N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und 12,31 g Diphenylcarbonat zugegeben, und es wurde unter Rühren 14 Stunden bei 200° C erhitzt. Ferner wurde dem erhaltenen Polymeren 0,96 g Trimellithsäureanhydrid, 1,31 g Trihydroxyäthylisocyanurat und 0,2 g Tetraäthyltitanat zugegeben, und es wurde 3 Stunden bei 200° C gerührt. Die so gebildete Lösung wurde auf eine Kupferfolie aufgestrichen, vorgetrocknet und 5 Minuten bei 300° C wärmebehandelt, wobei ein zäher, biegsamer Film erhalten wurde.

Bei der thermogravimetrischen Analyse des Polymeren (in Luft mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5° C/Min.) wurde bis zu 350° C kein wesentlicher Gewichtsverlust bemerkt,

während ein schneller Gewichtsverlust erst bei 480° C festgestellt wurde. Somit wies das Polymere eine ausgezeichnete Wärmestabilität auf.

Beispiel 46

3,35 Gramm (0,15 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoesäure, 3,96 g (0,02 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden 20 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben, und es wurde in einem Stickstoffstrom unter Rühren langsam erhitzt. Das System wurde schließlich 7 Stunden auf 190° C gehalten und zur Reaktion gebracht, während das als Nebenprodukt gebildete Äthanol und Phenol mit einem Teil des N-Methylpyrrolidons abdestilliert wurden. Weiterhin wurden 10 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1,61 g (0,005 Mol) Benzophenontetracarbonsäureanhydrid wurden viertelportionsweise in Abständen von 15 Minuten zugegeben. Nach drei weiteren Stunden Polymerisation bei 190° C wurde das erhaltene Polymere auf eine Glasplatte aufgestrichen, vorgetrocknet und 5 Minuten bei 300° C wärmebehandelt, wobei ein zäher, biegsamer Film erhalten wurde. Das IR-Absorptions-Spektrum des Polymeren wies die Absorptionen des Hydantoinrings und der Imidbindung bei 1780 und 1710 cm⁻¹ und diejenige der Amidbindung bei 1650 cm⁻¹ auf.

Beispiel 47

2,78 Gramm (0,0075 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,49 g (0,0075 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 0,685 g (0,005 Mol) m-Aminobenzoesäure und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat wurden in 10 ml N-Methylpyrrolidon aufgelöst und unter Rühren in einem Stickstoffstrom langsam erhitzt, bis die Temperatur 230° C erreichte. Bei dieser Temperatur wurde das System unter Abdestillieren des als Nebenprodukt gebildeten Äthanol und Phenols weitere 5 Stunden gerührt. Als ein Teil des erhaltenen bernsteinfarbenen Firnisses als Probe entnommen wurde und unter Rühren in eine große Menge Wasser gegossen wurde,

wurde ein Niederschlag gebildet, der isoliert, mit Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet wurde, um ein pulverförmiges, gelblich-braunes Poly-(amidhydantoin) mit einer Intrinsicviskosität von 0,41 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C) zu erhalten. Das IR-Absorptions-Spektrum des Produktes wies die charakteristischen Absorptionen der Amidbindung bei 3350 und 1650 cm^{-1} und diejenigen des Hydantoins bei 1770 und 1715 cm^{-1} auf, wodurch die Bildung des Poly-(amidhydantoins) bestätigt wurde. Als der Rest des bernsteinfarbenen Firnisses auf eine Kupferfolie aufgestrichen wurde, auf 150° C vorgetrocknet wurde und 5 Minuten bei 300° C wärmebehandelt wurde, wurde ein rötlich-brauner, zäher Überzug erhalten, was die Brauchbarkeit des Produktes als isolierender Anstrich nahelegt.

Beispiel 48

2,78 Gramm (0,0075 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,49 g (0,0075 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 0,655 g (0,005 Mol) ξ -Aminocaprinsäure und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat wurden 10 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben und in einer dem Beispiel 47 ähnlichen Weise polymerisiert. So wurde ein Poly-(amidhydantoin) mit einer Intrinsicviskosität von 0,43 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C) erhalten, dessen Struktur durch das IR-Absorptions-Spektrum bestätigt wurde, welches Absorptionen der Amidbindung bei 3350 und 1650 cm^{-1} und des Hydantoins bei 1770 und 1720 cm^{-1} aufwies.

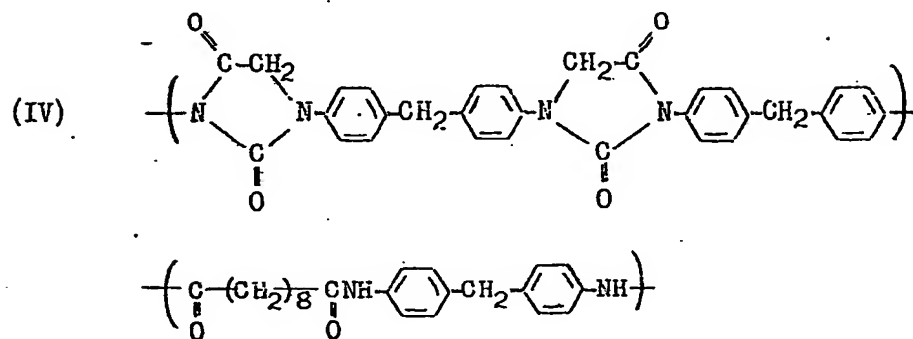
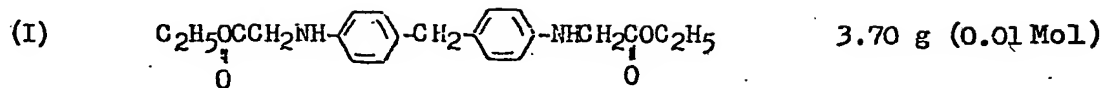
Beispiele 49 - 63

In diesen Beispielen werden verschiedene Hydantoinring-enthaltende Polymere (IV) aus verschiedenen Glycinderivaten (I), Polyamin (II), copolymerisierbarer Komponente (V) und Diarylcarbonat (III) in einer den Beispielen 44 bis 48 ähnlichen Weise hergestellt. Die Arten und Mengen der Ausgangsmaterialien (I), (II), (III) und (V) und die sich wiederholenden Struktureinheiten (IV) der Produkte waren wie nachstehend angegeben. Ferner sind die Reaktionsbedingungen und charakteristischen Absorptionen der IR-Spektren der Produkte in Tabelle 3 angegeben.

509822/0813

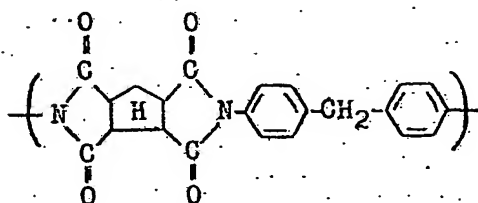
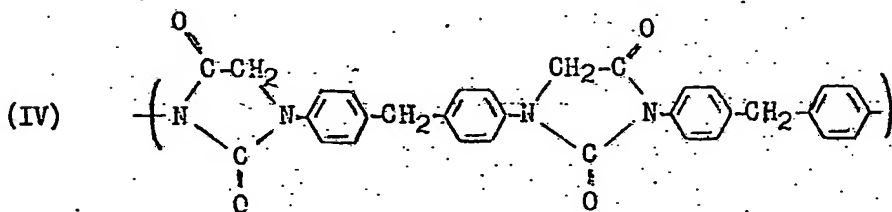
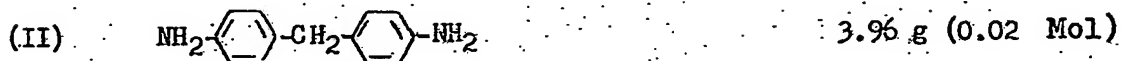
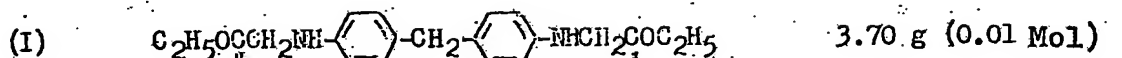
2358504

Beispiel 49

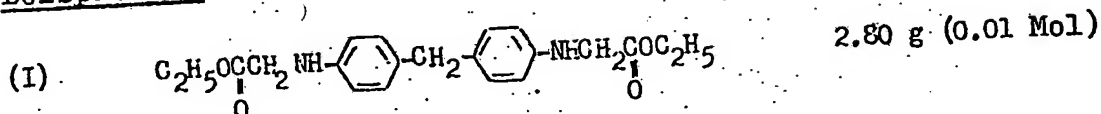


2358504

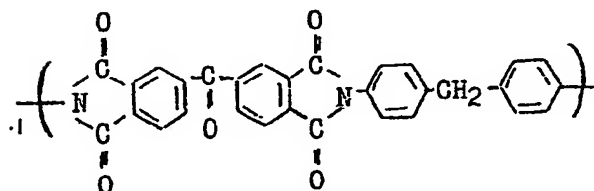
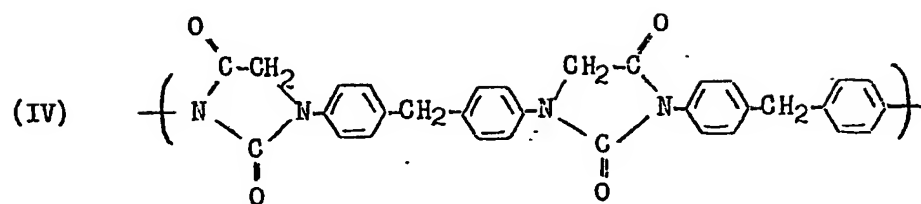
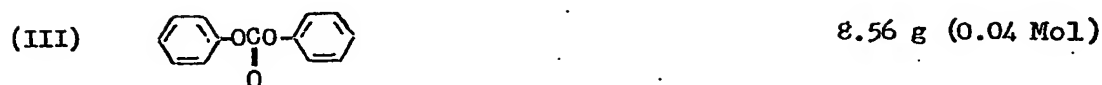
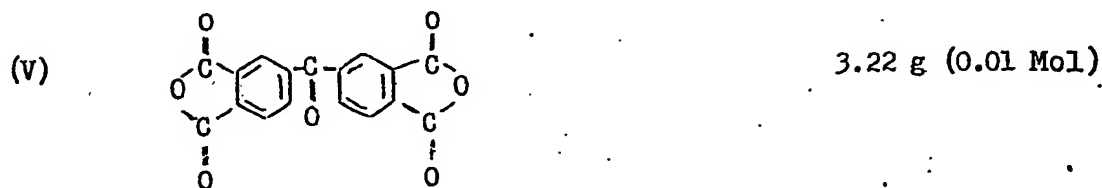
Beispiel 50



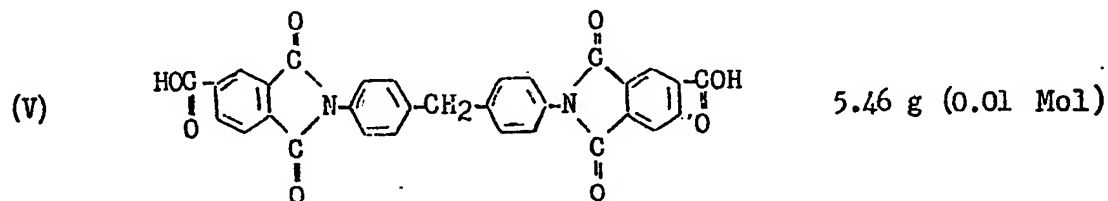
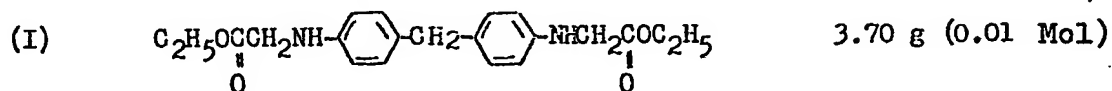
Beispiel 51

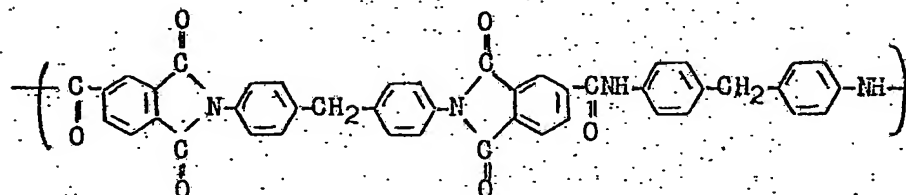
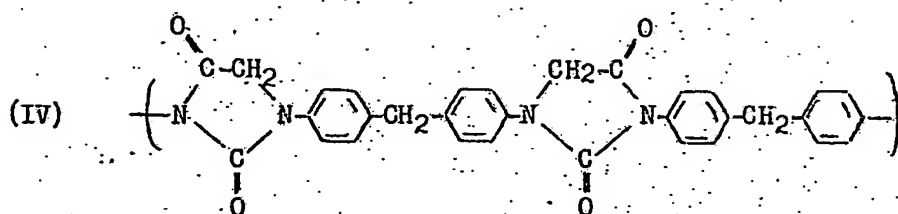
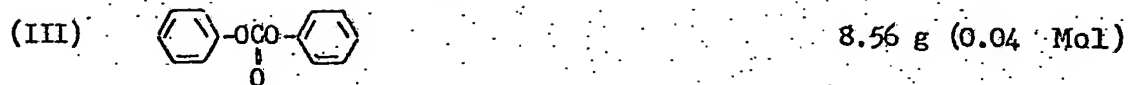
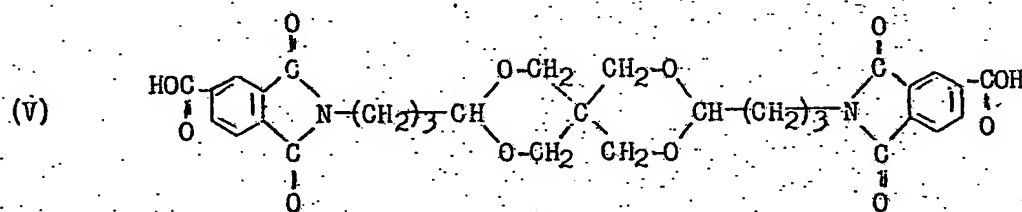
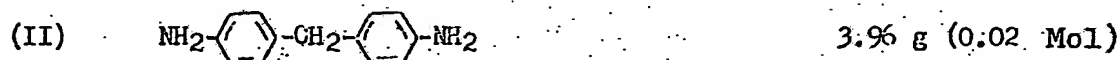
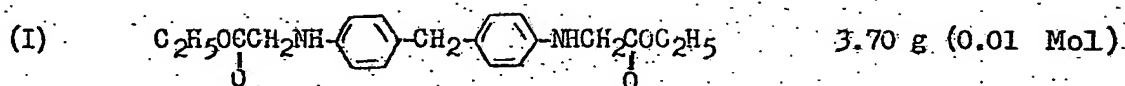


2358504

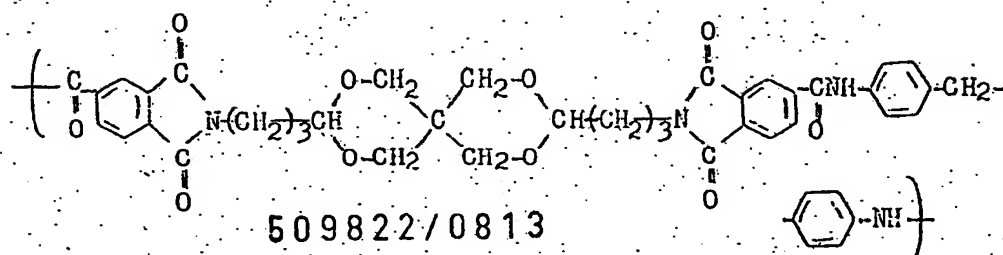
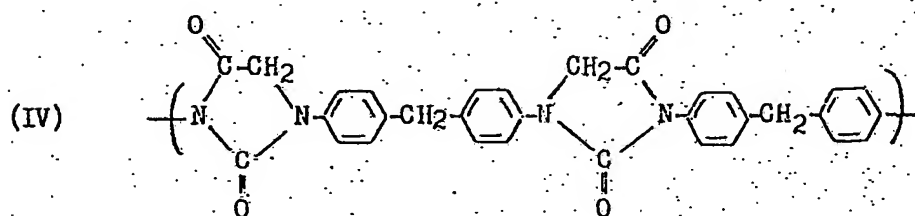
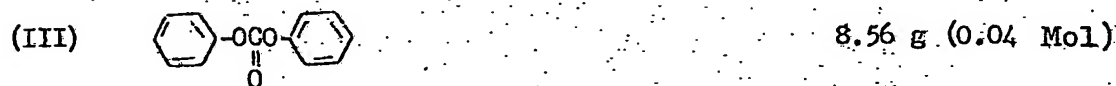


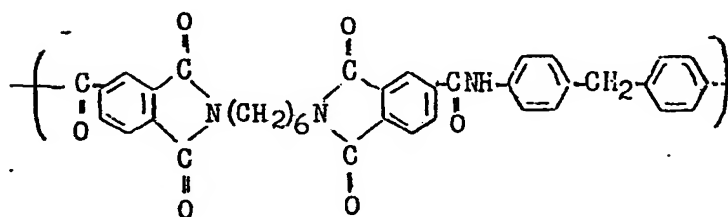
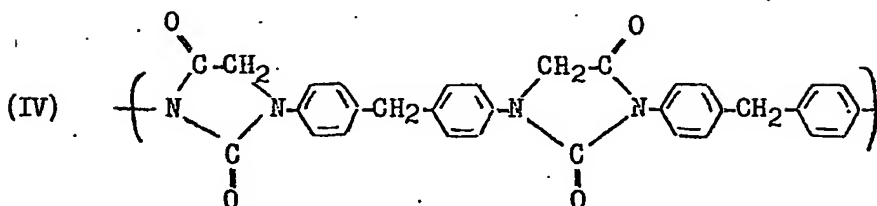
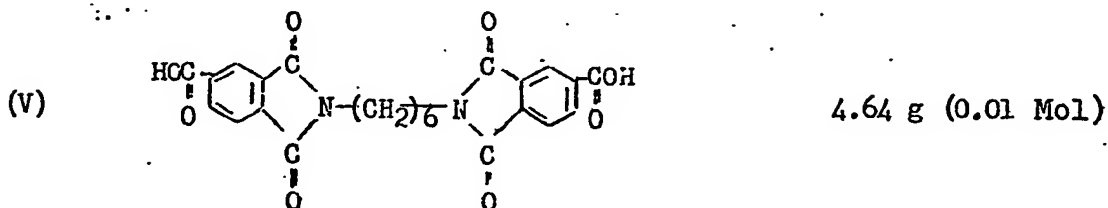
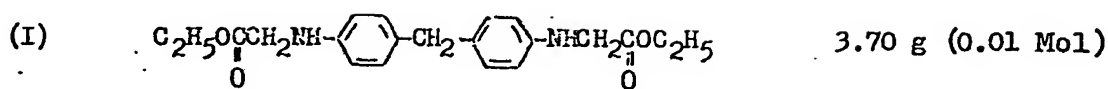
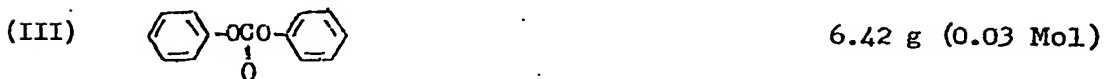
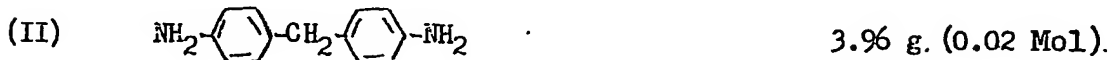
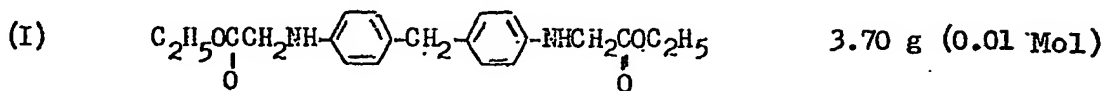
Beispiel 52

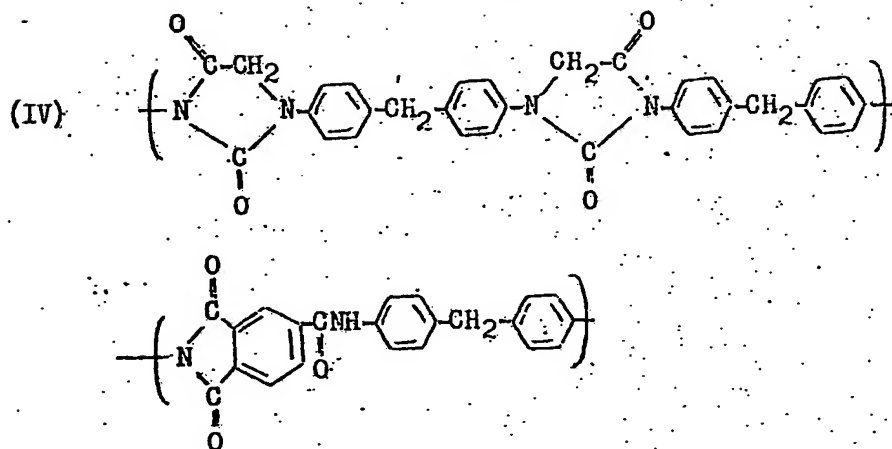
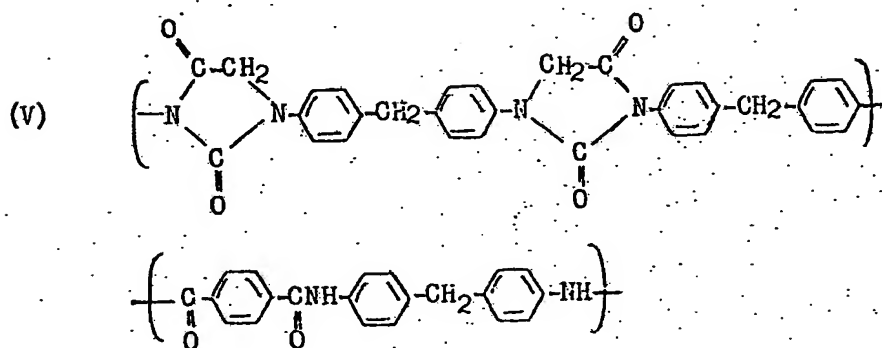
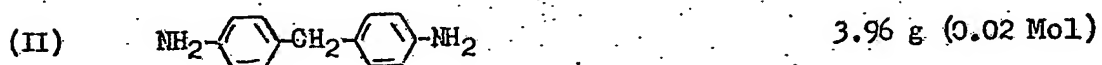
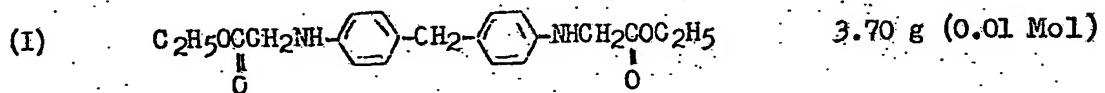
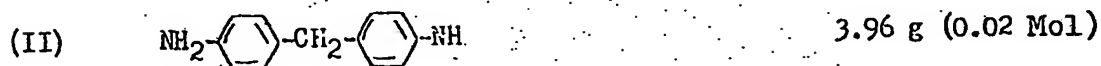
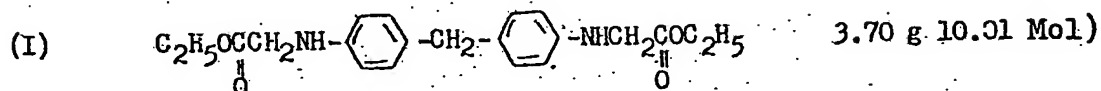


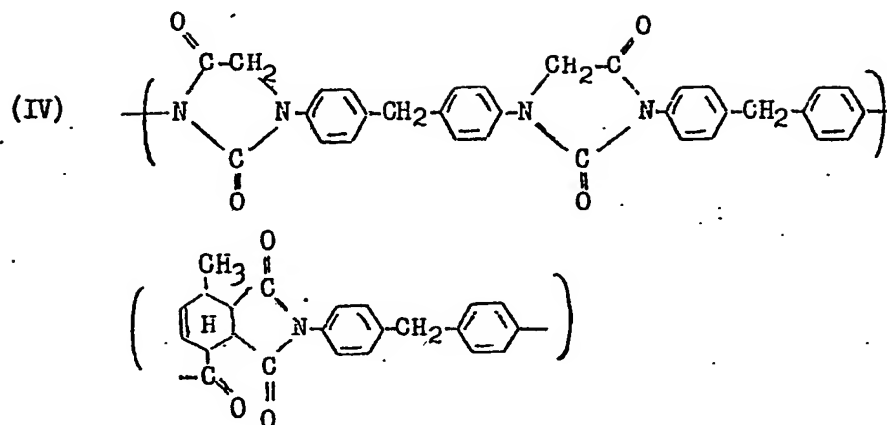
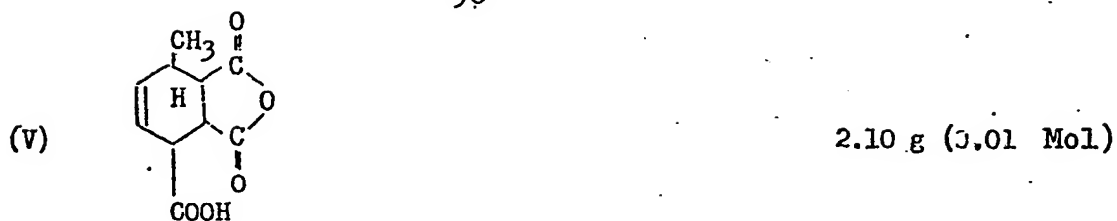
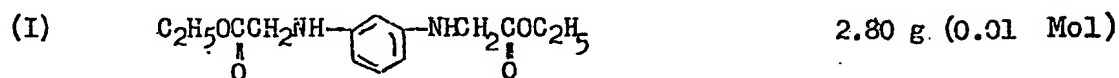
Beispiel 53

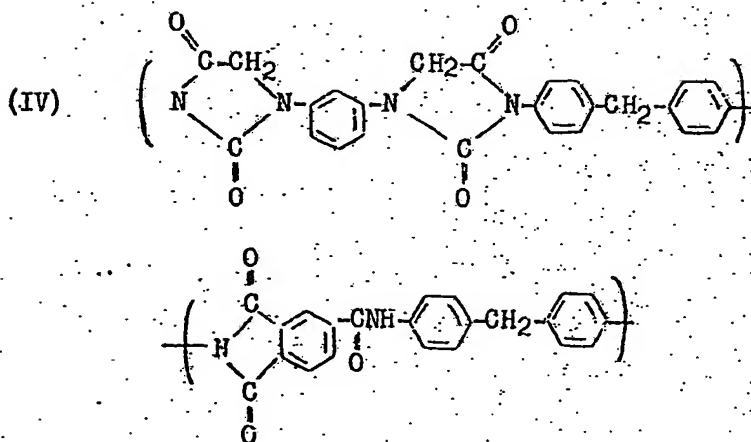
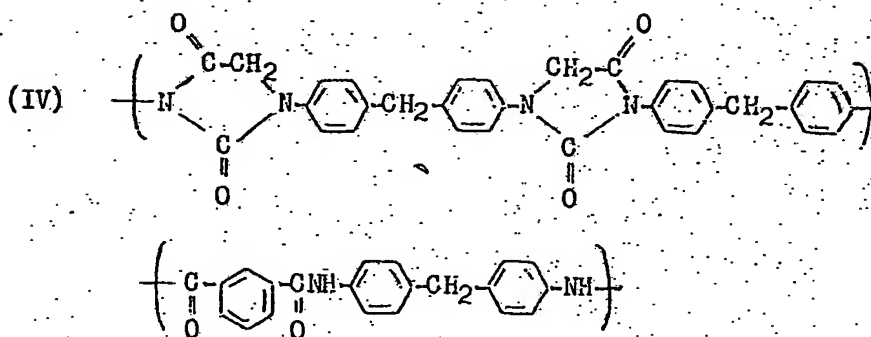
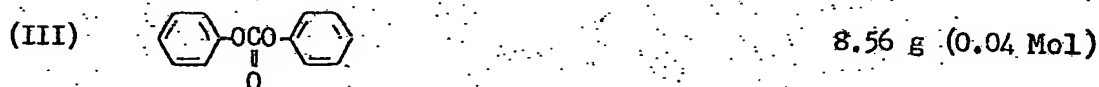
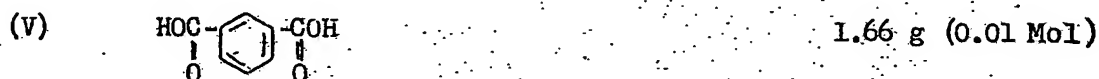
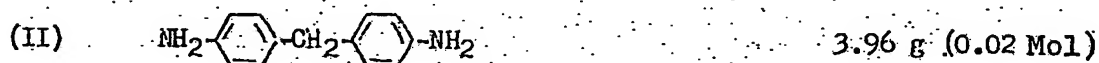
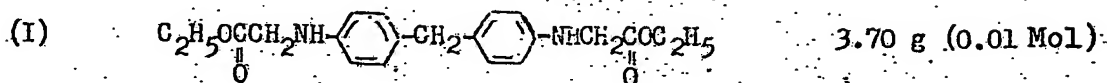
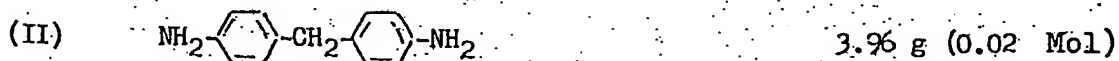
6.22 g (0.01 Mol)

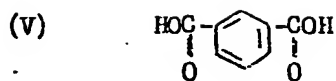


Beispiel 54Beispiel 55

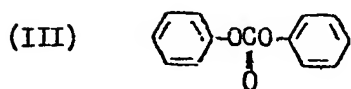
Beispiel 56Beispiel 57

Beispiel 58

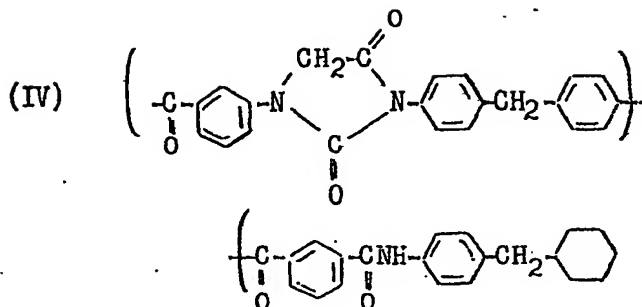
Beispiel 59Beispiel 60



1.66 g (0.01 Mol)



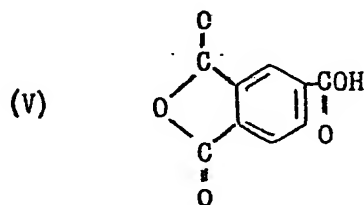
8.56 g (0.04 Mol)

Beispiel 61

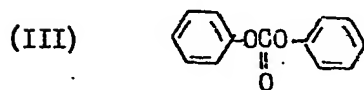
2.23 g (0.01 Mol)



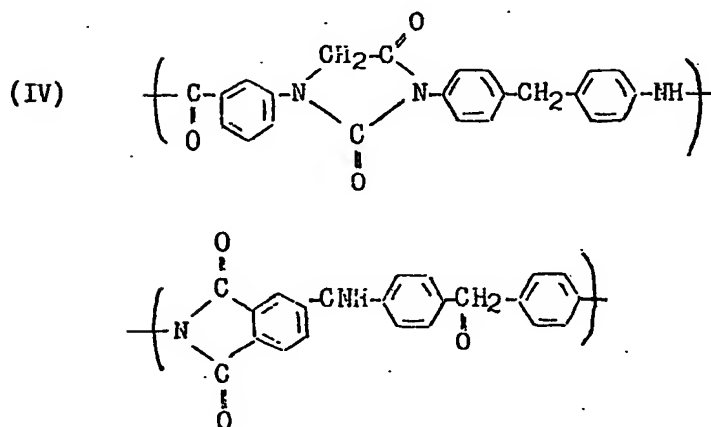
3.96g (0.02 Mol)



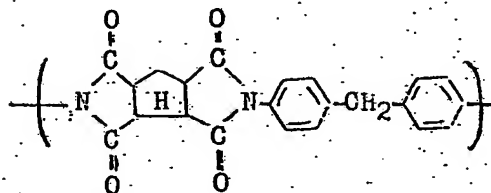
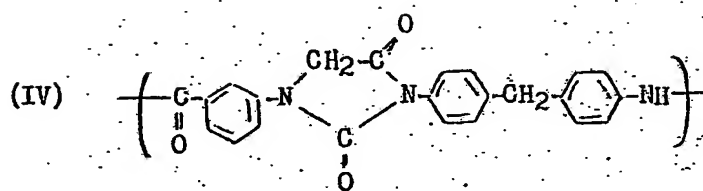
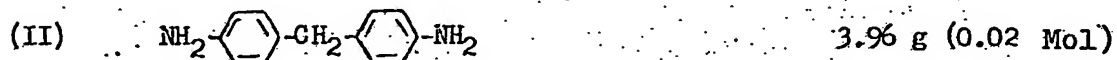
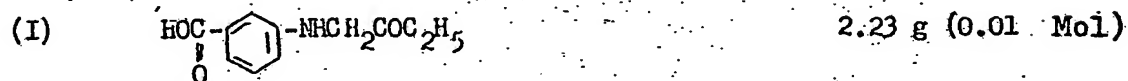
1.92 g (0.01 Mol)



8.56 g (0.04 Mol)



509822/6813

Beispiel 62Beispiel 63

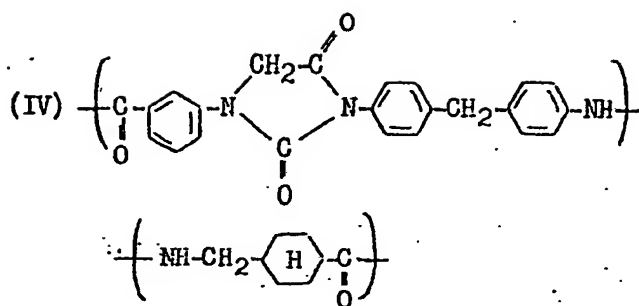


Tabelle 3

Bsp. No.	Lösungs- mittel (ml)	Polymerisation Temp./Zeit/ Druck, ¹⁾ (°C./Std./mm Hg abs.)	Intrinsic- Viskosität (dl/g) (N-Methylpyrrolidon, 30°C)	Characteristische Absorption im IR-Spektrum (cm ⁻¹)
49	N-Methyl- pyrrolidon (20)	230/5	0.36	3350, 1660 (Amid.) 1770, 1720 (Hydantoin)
50	do. (20)	230/6	0.37	1775, 1720 (Hydantoin, Imid.)
51	G-resol (20)	200/3 und 200/6/1	0.13	1775, 1720 (Hydantoin, Imid.)
52	N-Methyl- pyrrolidon (30)	220/8	0.37	3400, 1660 (Amid.) 1770, 1715 (Hydantoin, Imid.)
53	do. (30)	210/8	0.25	3400, 1665 (Amid.) 1770, 1710 (Hydantoin, Imid.)
54	do. (30)	250/3	0.33	3400, 1655 (Amid.) 1770, 1710 (Hydantoin, Imid.)
55	do. (25)	230/5	0.21	3350, 1660 (Amid.) 1770, 1720 (Hydantoin, Imid.)

1) Wenn nicht vermerkt, bei normalem Druck polymerisiert.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp. No.	Lösungsmittel (ml)	Polymerisation 1) Tem./Zeit/Druck (°C/std./mm Hg abs.)	Intrinsic- Viskosität (dl/g) (N-Methylpyrrolidin, 30°C)	Charakteristische Absorption im IR-Spektrum (cm ⁻¹)
56	N-Methylpyrrolidon (20)	230/10	0,33	3350, 1660 (Amid) 1775, 1715 (Hydantoin)
57	do. (20)	230/5	0,32	3350, 1660 (Amid) 1775, 1715 (Hydantoin, Imid)
58	do. (30)	210/30	nicht löslich	1770, 1720 (Hydantoin, Imid)
59	do. (20)	220/8	0,31	3350, 1660 (Amid) 1775, 1725 (Hydantoin)
60	do. (15)	200/5	0,34	3300, 1655 (Amid) 1770, 1720 (Hydantoin)
61	do. (20)	220/5	0,32	3300, 1655 (Amid) 1770, 1720 (Hydantoin, Imid)
62	do. (20)	200/5	0,39	3300, 1655 (Amid) 1770, 1720 (Hydantoin, Imid)
63	do. (10)	230/5	0,29	3300, 1660 (Amid) 1775, 1720 (Hydantoin)

1) Wenn nicht vermerkt, bei normalem Druck polymerisiert.

509822/6813

102.

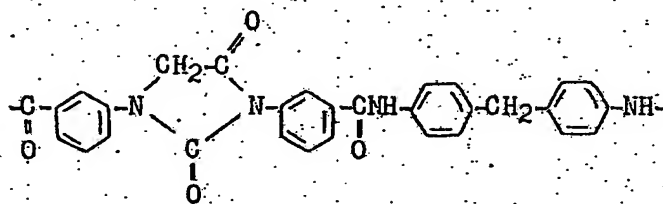
2358504

- 101a -

103

Beispiel 64

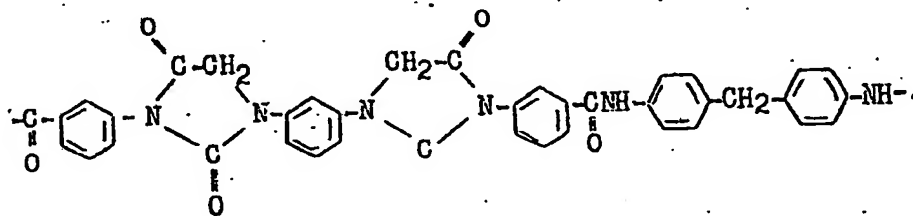
2,23 Gramm (0,01 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoesäure, 1,37 g (0,01 Mol) m-Aminobenzoesäure und 2,14 g (0,01 Mol) Diphenylcarbonat wurden 15 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben, und es wurde unter Rühren langsam in einem Stickstoffstrom erhitzt. Das System wurde schließlich bei 200° C 5 Stunden umgesetzt, während die Nebenprodukte Äthanol und Phenol abdestilliert wurden. Dann wurden 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat zugegeben und nach weiteren 5 Stunden bei 200° C zur Reaktion gebracht. Ein Teil des erhaltenen rötlich-braunen viskosen Firnisses wurde entnommen und aus Wasser ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und in Wasser gewaschen und getrocknet, wobei ein gelblich-braunes Pulver erhalten wurde mit einer Intrinsicviskosität von 0,28 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C). Das IR-Absorptions-Spektrum des Polymeren wies die charakteristischen Absorption des Amids bei 3400 und 1650 cm⁻¹ und diejenige des Hydantoins bei 1770 und 1720 cm⁻¹ auf, was daraufhin deutete, daß ein Polymeres der folgenden Struktur gebildet wurde:

Beispiel 65

2,80 Gramm (0,01 Mol) m-Bis-(äthoxycarbonylmethylamino)-benzol, 2,74 g (0,02 Mol) m-Aminobenzoesäure und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat wurden 15 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben, und es wurde unter Rühren langsam in einem Stickstoffstrom erhitzt. Das System wurde schließlich 5 Stunden bei 200° C unter Abdestillieren der als Nebenprodukt gebildeten Äthanol und Phenol umgesetzt. Dann wurden 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenyl-

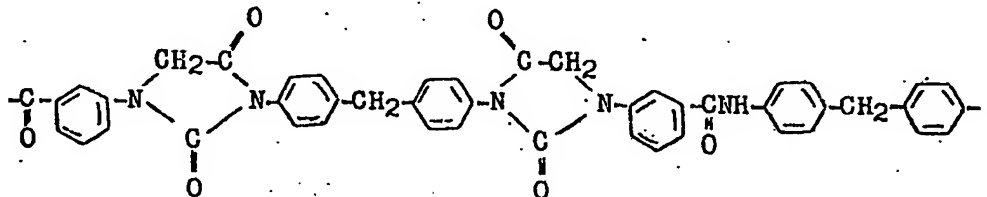
-104-

carbonat zugegeben, und es wurde weitere 5 Stunden unter Rühren bei 200° C umgesetzt. Der erhaltene viskose Firnis wies eine Intrinsicviskosität von 0,33 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C) auf. Das IR-Spektrum des Produktes zeigte die charakteristische Absorption der Amidbindung bei 3400 und 1650 cm⁻¹ und diejenigen des Hydantions bei 1770 und 1720 cm⁻¹, wodurch die Bildung eines Polymeren der folgenden Struktur bestätigt wurde:



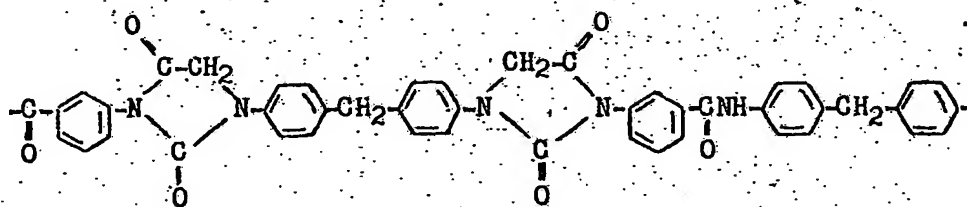
Beispiel 66

4,46 Gramm (0,02 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoesäure, 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat wurden 25 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben und der ersten Stufe der Reaktion in einer dem Beispiel 65 ähnlichen Weise unterworfen. Dann wurden 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat zugegeben, und das System wurde der Reaktion der zweiten Stufe in einer dem Beispiel 65 ähnlichen Weise unterworfen. So wurde ein Hydantoinamid mit einer Intrinsicviskosität von 0,32 dl/g erhalten. Das IR-Absorptions-Spektrum des Produktes zeigte die charakteristische Absorption der Amidbindung bei 3400 und 1650 cm⁻¹ und diejenige des Hydantions bei 1770 und 1720 cm⁻¹, wodurch die Bildung eines Polymeren mit der folgenden Struktureinheit bestätigt wurde:



Beispiel 67

3,70 Gramm (0,01 Mol) N,N'-Bis-(äthoxycarbonylmethyl)-4,4'-diaminodiphenylmethan, 2,74 g (0,02 Mol) m-Aminobenzoesäure und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden 20 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben, und es wurde in einem Stickstoffstrom unter Rühren langsam erhitzt. Als die Temperatur 200° C erreichte, wurde die Reaktion weitere 8 Stunden bei dieser Temperatur unter Abdestillieren der als Nebenprodukt gebildeten Äthanol und Phenol fortgesetzt. 20 mg Lithiumhydroxid wurden dem System zugegeben, wonach unter Rühren eine Stunde bei 200° C erhitzt wurde. Ferner wurden 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan zugegeben, und das System wurde weitere 5 Stunden bei 200° C erhitzt. Es wurde so ein viskoser Firnis erhalten. Das Polymere wies eine Intrinsicviskosität von 0,32 dl/g auf (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C) und ergab ein IR-Absorptions-Spektrum, welches die charakteristische Absorption der Amidbindung bei 3400 und 1660 cm⁻¹ und diejenige des Hydantoins bei 1770 und 1720 cm⁻¹ aufwies. Es wurde so bestätigt, daß die Struktur des Polymeren wie folgt war:



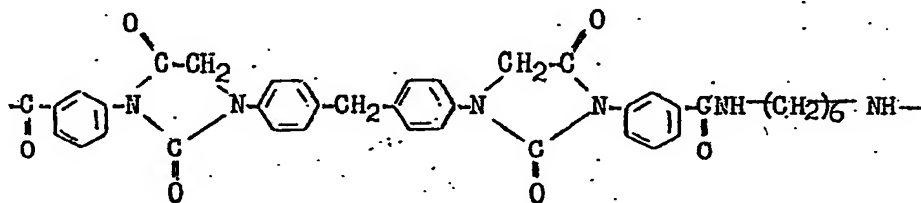
Als der Firnis bzw. Kleblack (dope) auf eine Kupferplatte gefirnisst wurde, zunächst auf 150° C während einer Stunde getrocknet und dann 5 Minuten bei 300° C wärmebehandelt wurde, wurde ein zäher Überzugsfilm erhalten.

Beispiel 68

4,46 Gramm (0,02 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzo - säure , 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden in 20 ml N-Methylpyrr lid n g löst und 8 Stunden in einer d m B ispiel 67 ähnlichen Weis

-106-

bei 200° C umgesetzt. Danach wurden 20 mg Lithiumhydroxid zugegeben, wonach eine Stunde bei 200° C erhitzt wurde und dann wurden 1,16 g (0,01 Mol) Hexamethyldiamin zugegeben, wonach erneut 5 Stunden auf 200° C erhitzt wurde. Es wurde so als Folge der Polymerisation ein viskoser Firnis (dope) erhalten, der eine Intrinsicviskosität von 0,35 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C) besaß. Das IR-Absorptions-Spektrum des Polymeren zeigte die charakteristische Absorption der Amidgruppe bei 3400 und 1660 cm⁻¹ und diejenige des Hydantoins bei 1775 und 1715 cm⁻¹, wodurch die Bildung eines Copolymeren mit der folgenden Struktur bestätigt wurde:

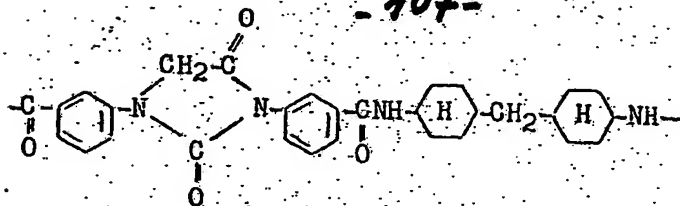


Beispiel 69

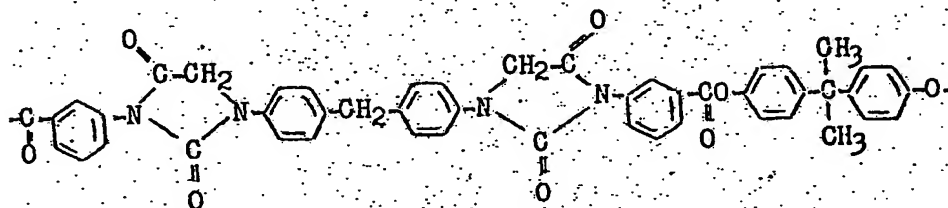
2,23 Gramm (0,01 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoesäure, 1,37 g (0,01 Mol) Aminobenzoesäure und 6,42 g (0,03 Mol) Diphenylcarbonat wurden 15 ml N-Methylpyrrolidon zugegeben und in einer dem Beispiel 67 ähnlichen Weise 8 Stunden bei 200° C umgesetzt. Dann wurden 20 mg Lithiumhydroxid zugegeben, und das System wurde eine weitere Stunde bei 200° C umgesetzt, wonach 2,10 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (cis/trans = 30/70) zugegeben wurden und 3 Stunden bei 200° C zur Reaktion gebracht wurde. Es wurde so ein viskoser Firnis erhalten.

Das Polymere wies eine Intrinsicviskosität von 0,27 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 30° C) auf, und sein IR-Spektrum zeigte die charakteristische Absorption der Amidbindung bei 3400 und 1660 cm⁻¹ und diejenige des Hydantoins bei 1775 und 1715 cm⁻¹, wodurch die Bildung eines Copolymeren der folgenden Struktur bestätigt wurde:

- 107 -

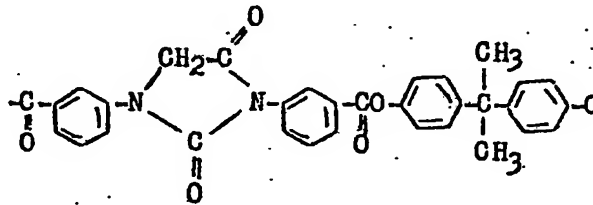
Beispiel 70

3,70 Gramm N,N'-Bis-(Äthoxycarbonylmethyl)-4,4'-diaminodiphenylmethan, 2,74 g (0,02 Mol) m-Aminobenzoesäure und 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat wurden 20 ml Cresol zugegeben, und es wurde unter Rühren in einem Stickstoffstrom unter Erwärmen auf 200° C zur Reaktion gebracht. Das bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildete Äthanol wurde aus dem System herausdestilliert. Es wurden dann 20 mg Lithiumhydroxid dem System hinzugegeben, wonach unter Rühren 1 Stunde auf 200° C erhitzt wurde, dann 2,28 g (0,01 Mol) Bisphenol A zugegeben wurden und 3 Stunden unter Abdestillieren des als Nebenprodukt gebildeten Phenols zur Reaktion gebracht wurde. Beim Erhitzen des Rückstandes auf 250° C während 2 Stunden und dann auf 300° C während 5 Stunden unter einem verminderten Druck von 1 mm Hg wurde ein dunkelbraunes Poly-(esterhydantoin) erhalten. Das IR-Absorptions-Spektrum des Polymeren wies die charakteristische Absorption des Hydantoins bei 1770 und 1720 cm⁻¹ und diejenige der Esterbindung, die mit der der Hydantoinabsorption überlappte, bei 1720 cm⁻¹ auf. Die Struktur des Polymeren war wie folgt:

Beispiel 71

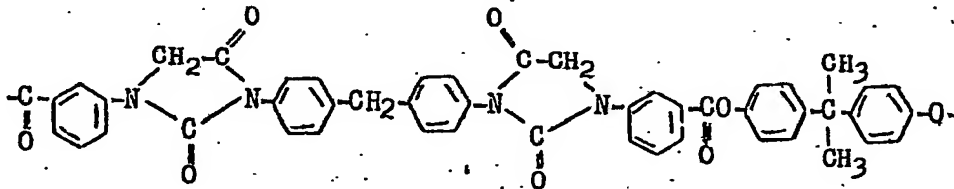
2,23 Gramm (0,01 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzo säure, 1,37 g (0,01 Mol) m-Aminobenzoesäure, 6,42 g (0,03 Mol) Diphenylcarbonat und 2,28 g (0,01 Mol) Bisphenol A wurden in einer d m. Beispiels 70 ähnlichen Weise unter Verwendung von 50 mg Tetra-

Butyl-titanat als Katalysator anstelle von Lithiumhydroxid umgesetzt. Es wurde so ein Poly-(sterhydantoin) der nachstehenden Formel erhalten:



Beispiel 72

Aus 4,46 g (0,02 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoesäure, 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 8,56 g (0,04 Mol) Diphenylcarbonat und 2,28 g (0,01 Mol) Bisphenol A wurde ein Poly-(esterhydantoin) der folgenden Struktur in einer dem Beispiel 70 ähnlichen Weise hergestellt:



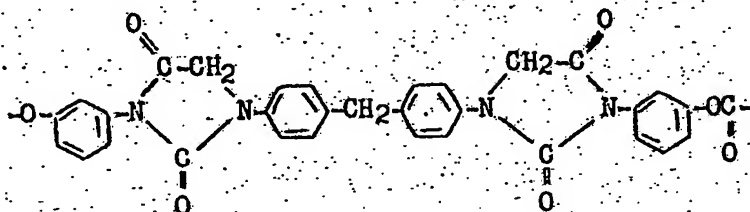
Beispiel 73 (Reaktion der ersten Stufe)

3,70 Gramm (0,01 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 2,18 g (0,02 Mol) m-Aminophenol und 6,42 g (0,03 Mol) Diphenylcarbonat wurden 10 ml Cresol zugegeben und unter Rühren unter einem Stickstoffstrom 5 Stunden auf 200° C erhitzt, während das Nebenprodukt Äthanol abdestilliert wurde.

(Reaktion der zweiten Stufe)

Anschließend wurden 10 mg Lithiumhydroxid zugegeben und durch Erhitzen des Systems auf 200° C unter Rühren wurde das Lösungsmittel Cresol und das Nebenprodukt Phenol herausdestilliert. Danach wurde der Rückstand 2 Stunden auf 250° C und 5 Stunden auf 300° C unter einem verminderten Druck von 1 mm Hg erhitzt. Es wurde so ein dunkelbraunes Poly-(carbnathydantoin) erhalten, welches ein IR-Spektrum ergab, das die charakteristi-

sche Absorption des Hydantoins bei 1770 und 1715 cm^{-1} und diejenige der Carbonatbindung, die die Hydantoinabsorption überlagerte, aufwies. Weiterhin verschwand die charakteristische Absorption der Hydroxylgruppe bei 3400 cm^{-1} . Die Struktur des Polymeren wurde somit als die folgende bestätigt:



Analyse:

	C	H	N
berechnet:	66,89 %	3,86 %	9,75 %
gefunden	66,95 %	3,73 %	9,63 %

Die thermogravimetrische Analyse des Polymeren (an der Luft mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5° C pro Minute) ergab, daß bei 350° C ein Gewichtsverlust von 10 % eintrat.

Beispiel 74

(Reaktion der ersten Stufe)

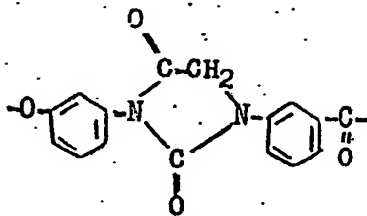
2,23 Gramm (0,01 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoessäure, 1,09 g (0,01 Mol) m-Aminophenol und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat wurden 8 ml Cresol zugegeben und 5 Stunden bei 200° C unter Rühren in einem Stickstoffstrom erhitzt. Das als Nebenprodukt gebildete Äthanol wurde durch Destillation entfernt.

(Reaktion der zweiten Stufe)

Anschließend wurden 10 mg Lithiumhydroxid zugegeben, und das Lösungsmittel und das Phenol wurden unter Erwärmen auf 200° C abdestilliert. Der Rückstand wurde eine weitere Stunde bei 200° C, 2 Stunden bei 250° C und schließlich 5 Stunden bei 300° C unter einem verminderten Druck von 1 mm Hg polymerisiert. Es wurde so ein dunkelbraunes Poly-(esterhydantoin) erhalten, dessen IR-Absorptions-Spektrum die charakteristischen Absorptionen des Hydantoins bei 1760 und 1725 cm^{-1} aufwies, während diejenigen der Carbonsäure bei 2000 bis 3500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} und der

- 110 -

Hydr xylgrupp bei 3400 cm^{-1} verschwand. Das Ergebnis der Analyse bestätigt die Bildung eines Polymeren der nachstehenden Struktur:



Analyse:

	C	H	N
berechnet:	65,30 %	3,43 %	9,52 %
gefunden:	65,28 %	3,45 %	9,68 %

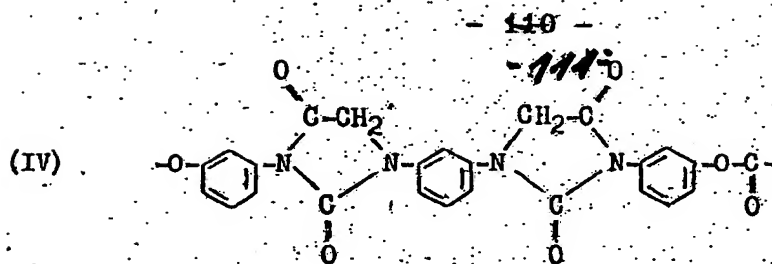
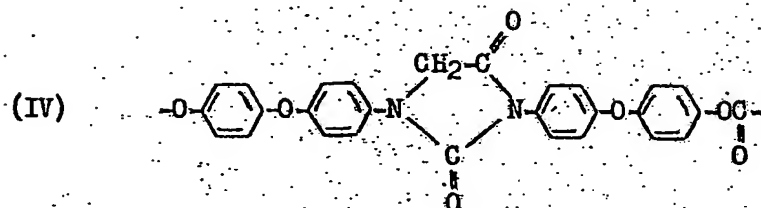
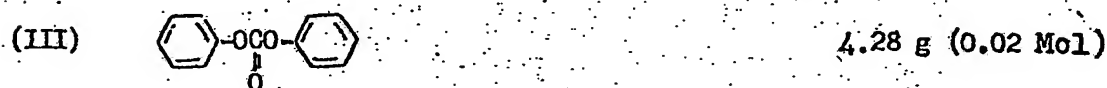
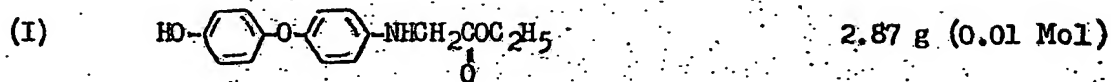
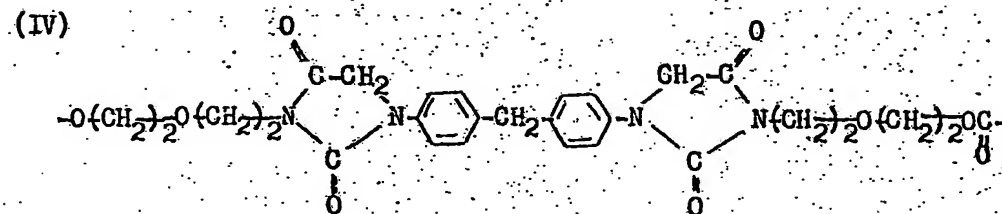
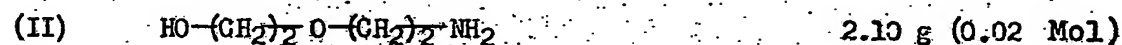
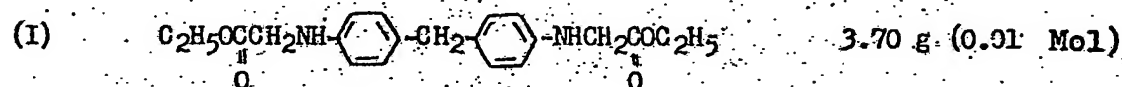
Die thermogravimetrische Analyse des Polymeren (an der Luft mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5°C pro Minute) ergab eine hohe Erwärmungsstabilität, wobei bei 350°C der Gewichtsverlust 10 % betrug.

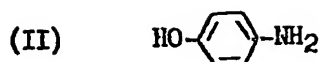
Beispiele 75 - 81

In diesen Beispielen wurden verschiedene Poly-(carbonat-hydantoin)- und Poly-(esterhydantoin)-polymere (IV) aus verschiedenen Glycinderivaten (I), Aminen (II) und Diarylcarbonaten (III) in einer den Beispielen 73 oder 74 ähnlichen Weise hergestellt. Die Arten und verwendeten Mengen der Ausgangsmaterialien (I), (II) und (III) und die sich wiederholenden Struktureinheiten der Formel (IV) und der Produkte sind wie nachstehend angegeben. Die Reaktionsbedingungen sowie die Werte der Elementaranalyse und die Ergebnisse der IR-Absorptions-Analyse der Produkte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

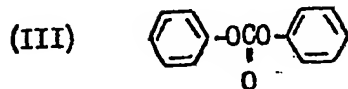
Beispiel 75

(I)		2.80 g (0.01 Mol)
(II)		2.18 g (0.02 Mol)
(III)		6.42 g (0.03 Mol)

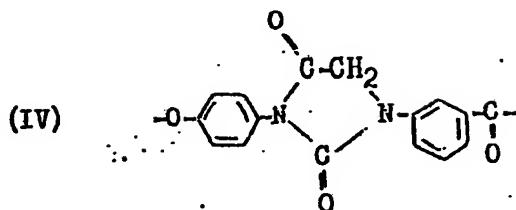
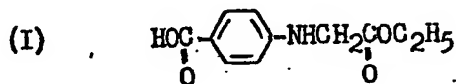
Beispiel 76Beispiel 77Beispiel 78



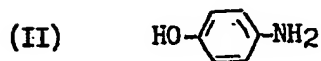
1.09 g (0.01 Mol)



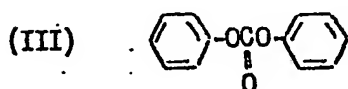
4.28 g (0.02 Mol)

Beispiel 79

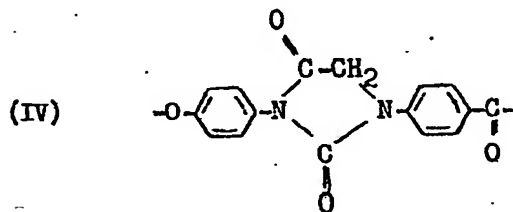
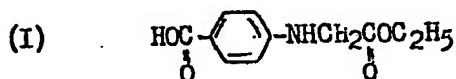
2.23 g (0.01 Mol)



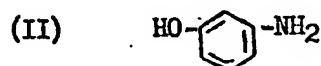
1.09 g (0.01 Mol)



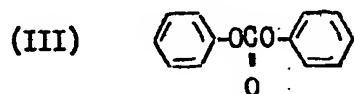
4.28 g (0.02 Mol)

Beispiel 80

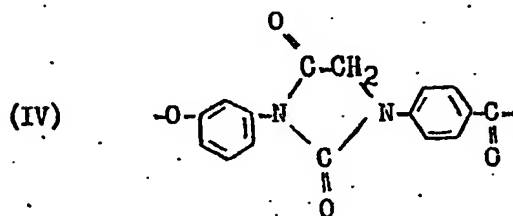
2.23 g (0.01 Mol)




1.09 g (0.01 Mol)



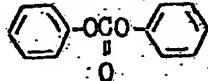
4.28 g (0.02 Mol)

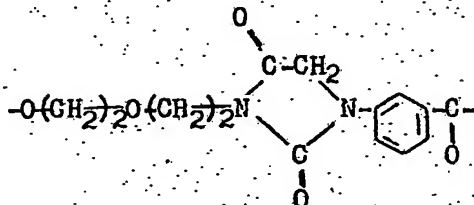


Beispiel 81

(I)  2.23 g (0.01 Mol)

(II) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ 1.05 g (0.01 Mol)

(III)  4.28 g (0.02 Mol)

(IV) 

- 113 -
- 114 -

Tabelle 4

Beisp. No.	Lösungs- mittel (ml)	Katalysa- tor (mg)	Reaktion d. 1. Stufe Temp./Zeit. (°C./Std.)	Reaktion der 2. Stufe Temp./Zeit/ Druck 1) (°C./Std./ mm Hg abs.)	Characteristische Absorption im IR-Spektrum (cm ⁻¹)	Elementaranalyse C (%) H (%) N (%)
75	Cresol (10)	LiOH (10)	200/5	250/2 300/4/1	1745, 1710 (Hydantoin)	ber. 61.98 3.33 11.57 gef. 61.73 3.85 11.58
76	do. (10)	Ti(OBu) ₄ (100)	200/5	250/1 300/3/1	1765, 1705 (Hydantoin)	ber. 68.01 3.67 5.67 gef. 68.23 3.68 5.66
77	do. (10)	do. (100)	200/5	250/1 300/3/1	1760, 1705 (Hydantoin)	ber. 59.36 5.34 9.89 gef. 59.52 5.25 9.73
78	do. (8)	LiOH (5)	200/5	200/1 250/2 300/5/1	1770, 1720 (Hydantoin)	ber. 65.30 3.43 9.52 gef. 65.46 3.22 9.85
79	do. (8)	Ca(OH) ₂ (5)	200/5	200/1 250/2 300/5/1	1770, 1720 (Hydantoin)	ber. 65.30 3.43 9.52 gef. 65.15 3.46 9.38
80	do. (8)	LiOH (5)	200/5	200/1 250/2 300/5/1	1770/1710 (Hydantoin)	ber. 65.30 3.43 9.52 gef. 65.52 3.58 9.63
81	do. (8)	Sb ₂ O ₅ (10)	200/5	200/1 250/2 300/5/1	1770/1710 (Hydantoin)	ber. 57.93 4.86 9.65 gef. 57.73 4.96 9.82

1) Wenn nicht vermerkt, bei normalem Druck polymerisiert.

Beispiel 82

(Reaktion der ersten Stufe)

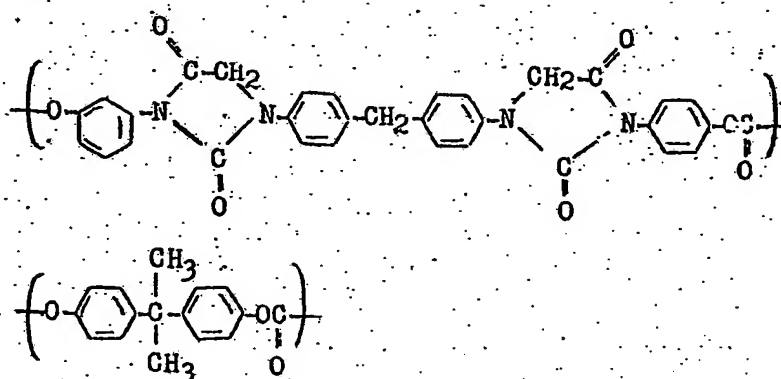
3,70 Gramm (0,01 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 2,18 g (0,02 Mol) m-Aminophenol und 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat wurden 15 ml Cresol zugegeben, und es wurde 5 Stunden unter Rühren in einem Stickstoffstrom auf 200° C erhitzt. Das während der Reaktion als Nebenprodukt gebildete Äthanol wurde aus dem System durch Destillation entfernt.

(Reaktion der zweiten Stufe)

Anschließend wurden 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat, 2,28 g (0,01 Mol) Bisphenol A und 50 mg Lithiumhydroxid zugegeben, und das System wurde unter Abdestillieren des Lösungsmittels Cresol und des als Nebenprodukt gebildeten Phenols im Stickstoffstrom kontinuierlich bei 200° C polymerisiert.

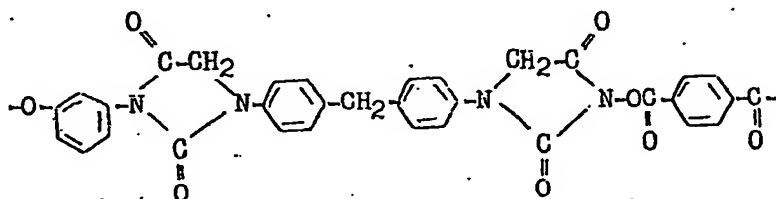
(Reaktion der dritten Stufe)

Anschließend wurde die Temperatur auf 250° C erhöht und nach einer Stunde weiter auf 300° C. Bei dieser Temperatur wurde das System drei Stunden unter einem verminderten Druck von 1 mm Hg polymerisiert. Es wurde so ein Poly-(carbonathydantoin) Copolymeres der folgenden Struktur als schwärzlich-brauner Feststoff erhalten.

Beispiel 83

3,70 Gramm (0,01 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 2,74 g (0,02 Mol) m-Aminophenol, 4,28 g (0,02 Mol) Diphenylcarbonat und 3,18 g (0,01 Mol) Diphenyl-

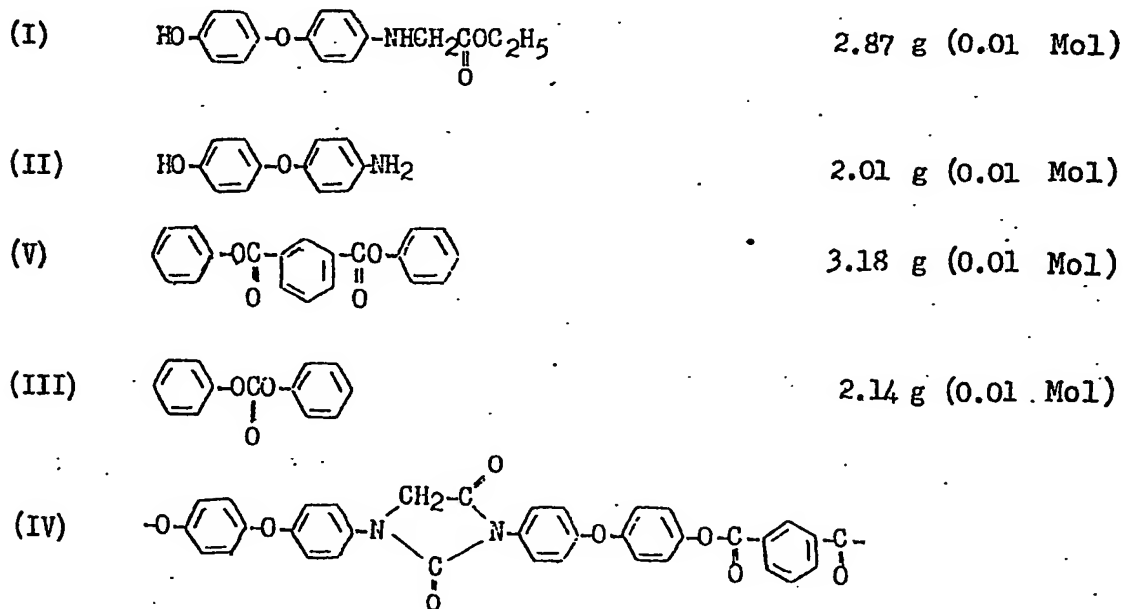
terephthalat wurden in einer dem Beispiel 82 ähnlichen Weise zur Reaktion gebracht. Es wurde so ein Poly-(esterhydantoin) der nachstehenden Struktur erhalten:

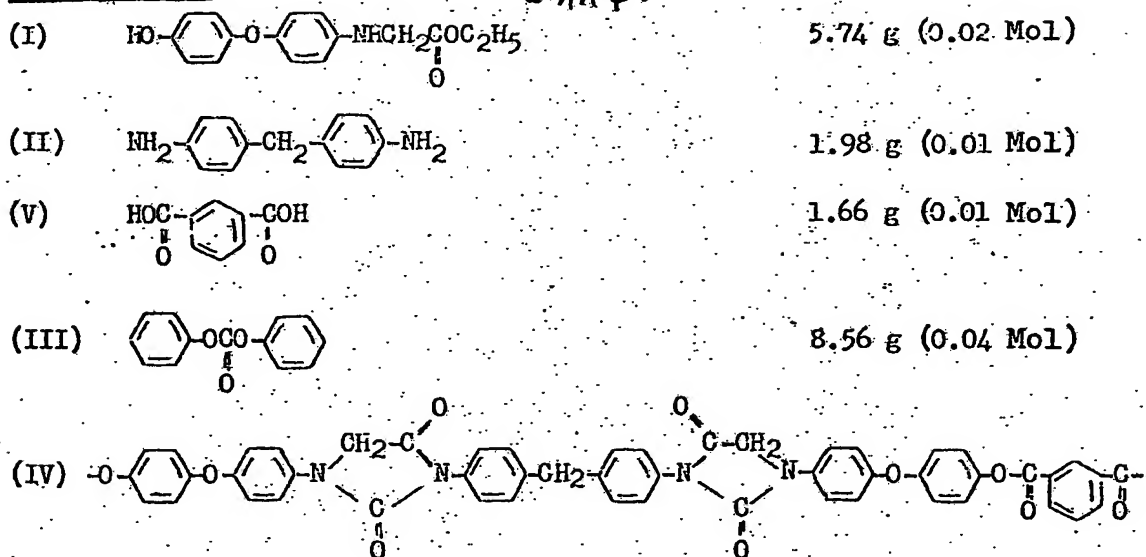
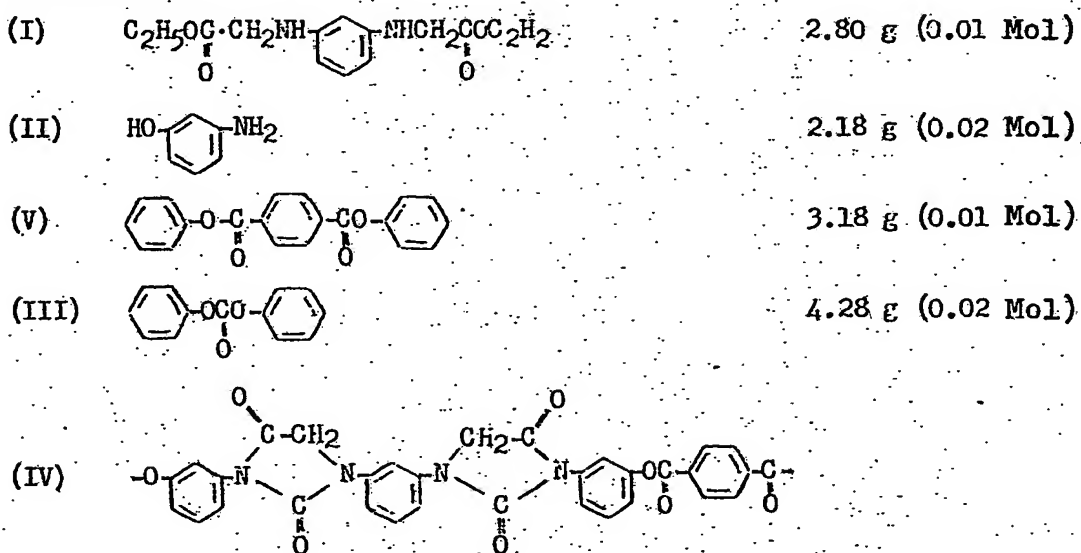
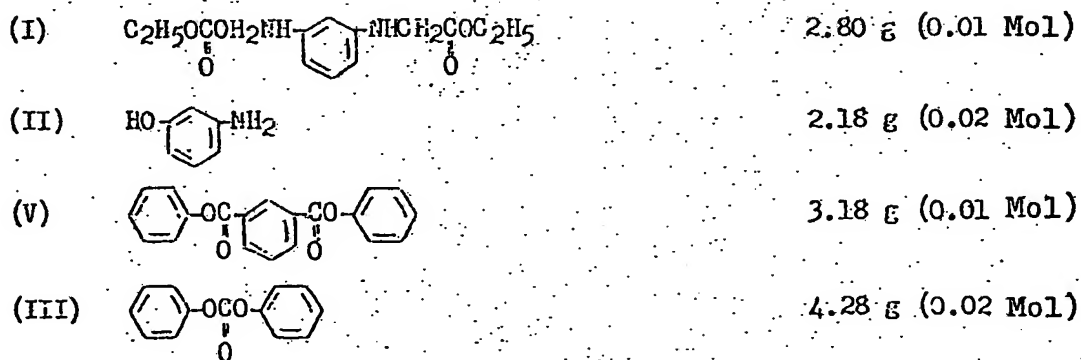


Beispiele 84 - 88

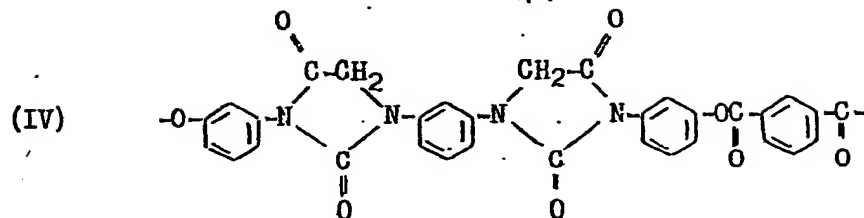
In diesen Beispielen wurden verschiedene hydantoinring-enthaltende Polymere (IV) aus verschiedenen Glycinderivaten (I), Aminen (II), copolymerisierbaren Komponenten (V) und Diarylcarbonaten (III) in einer dem Beispiel 82 ähnlichen Weise hergestellt. Die Arten und Mengen der Ausgangsmaterialien (I), (II), (III) und (V) und die sich wiederholenden Struktureinheiten (IV) der Produkte waren wie folgt. Die Reaktionsbedingungen eines jeden Beispiels sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Beispiel 84

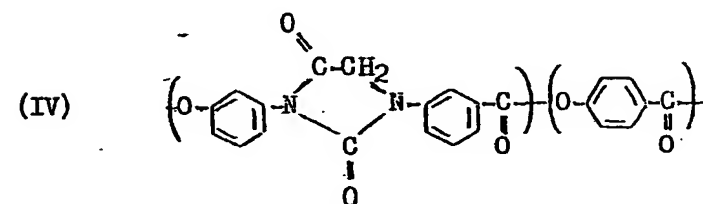


Beispiel 85Beispiel 86Beispiel 87

- 117 -
- 118 -



Beispiel 88



- 118 -
- 119 -Tabelle 5

Beisp. No.	Lösungs- mittel (ml)	Katalysa- tor (mg)	Reaktion der 1. Stufe Temp./Zeit (°C./Std.)	Reaktion der 2. Stufe Temp./Zeit (°C./Std.)	Reaktion der 3. Stufe Temp./Zeit/Druck ¹⁾ (°C./Std./mm Hg abs.)
84	Cresol (15)	LiOH (20)	200/5	200/2	250/1 300/3/1
85	do. (30)	do. (30)	210/5	200/2	250/1 300/3/1
86	do. (20)	do. (20)	220/5	230/5	250/2 290/4/1
87	do. (20)	do. (20)	200/5	220/2	250/2 290/4/1
88	do. (20)	do. (20)	200/5	210/5	200/1 250/2 300/5/1

1) Wenn nicht vermerkt, bei normalem Druck polymerisiert.

- 119 -

- 120 -

Beispiel 89

17,3 Gramm (0,09 Mol) Trimellithsäureanhydrid und 19,8 g (0,1 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan wurden einem gemischten Lösungsmittel aus 60 g m-Cresol und 40 ml Xylol zugegeben und auf 180 bis 210° C unter Rühren 1 Stunde erhitzt. Das als Nebenprodukt gebildete Wasser wurde mit Xylol azeotrop abdestilliert. Dann wurde das System unter Rühren etwa 30 Minuten auf 240° C erhitzt, um eine Konzentration an Feststoff von etwa 70 % zu erzielen, wonach drei weitere Stunden unter Rückfluß bei 240° C erhitzt wurde. Bei der Zugabe von 200 g Cresol wurde ein Cresolfirnis des Poly-(amidimids) mit endständigen Aminogruppen erhalten, welches eine Intrinsicviskosität von 0,26 dl/g (gemessen in Cresol bei 30° C) aufwies. Dem Cresolfirnis wurden 37,0 g (0,1 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 17,8 g (0,09 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, und 42,8 g (0,2 Mol) Diphenylcarbonat zugegeben, und es wurde unter Rühren 5 Stunden auf 220° C erhitzt. Das während der Reaktion als Nebenprodukt gebildete Äthanol wurde mit Cresol abdestilliert, und das System wurde konzentriert bis die Polymerkonzentration 30 Gew.-% erreichte. Es wurde so ein Cresolfirnis eines Poly-(amidimidhydantoins) erhalten. Der Firnis ergab einen zähen, biegsamen Überzugsfilm beim Firnissen auf einer Kupferplatte, Vortrocknen während 1 Stunde bei 150° C und Wärmebehandeln während 5 Minuten bei 300° C.

Beispiel 90

19,2 Gramm (0,1 Mol) Trimellithsäureanhydrid und 17,82 g (0,09 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan wurden einem gemischten Lösungsmittel aus 60 g Cresol und 30 ml Xylol zugegeben und 1 Stunde unter Rühren auf 180 - 210° C erhitzt. Das als Nebenprodukt gebildete Wasser wurde mit Xylol azeotrop abdestilliert. Ferner wurde das System etwa 30 Minuten auf 240° C erhitzt, der Feststoffgehalt des Systems auf etwa 70 % erhöht, wonach drei weitere Stunden unter Rückfluß auf 240° C erhitzt wurde. Bei der Zugabe von 160 g Cresol wurde ein Cresolfirnis des

Poly-(amidimids), welches endständige Carboxylgruppen enthielt, erhalten. Das Polymere besaß eine Intrinsicviskosität von 0,21 dl/g (gemessen in Cresol bei 30° C), und der Gehalt an endständigen Carboxylgruppen betrug $8,4 \times 10^{-4}$ Äquiv./g (Feststoff). Im Cresolfirnis wurden 37,0 g (0,1 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 22,6 g (0,114 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 24,4 g (0,114 Mol) Diphenylcarbonat zugegeben, und es wurde unter Rühren 3 Stunden auf 230° C erhitzt. Das als Nebenprodukt gebildete Äthanol wurde zusammen mit einem Teil des Lösungsmittels abdestilliert, und das System wurde auf ein Gesamtgewicht von 310 g konzentriert. Es wurde so ein Cresolfirnis aus Poly-(amidimidhydantoin) erhalten, welches beim Auffirnissen auf einer Kupferplatte, Vortrocknen während 1 Stunde bei 150° C und Wärmebehandeln während 5 Minuten bei 300° C einen zähen Überzugsfilm ergab.

Beispiel 91

Einem gemischten Lösungsmittel, zusammengesetzt aus 60 g Cresol und 30 ml Xylol wurden 19,2 g (0,1 Mol) Trimellithsäureanhydrid und 17,82 g (0,09 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan zugegeben, und es wurde unter Rühren in einem Stickstoffstrom 1 Stunde bei 180 - 210° C erhitzt. Das während der Reaktion als Nebenprodukt gebildete Wasser wurde mit Xylol azeotrop abdestilliert. Das System wurde unter Rühren während etwa 30 Minuten dann auf 240° C erhitzt und auf einen Feststoffgehalt von etwa 70 % konzentriert, wonach weitere 3 Stunden unter Rückfluß auf 240° C erhitzt wurde. Bei der Zugabe von 160 g Cresol wurde ein Cresolfirnis eines Poly-(amidimids) enthaltend endständige Carboxylgruppen erhalten. Das Polymere besaß eine Intrinsicviskosität von 0,21 dl/g (gemessen in Cresol bei 30° C) und der Gehalt an endständigen Carboxylgruppen betrug $8,4 \times 10^{-4}$ Äquiv./g (Feststoff). Dem Cresolfirnis wurden 22,3 g (0,1 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoesäure, 22,6 g (0,114 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 24,4 g (0,114 Mol) Diphenylcarbonat zugegeben, und es wurde 3 Stunden unter Rühren auf 230° C

erhitzt und konzentriert, bis der Feststoffgehalt etwa 70 G w.-% erreichte.

Danach wurde das System 3 Stunden unter Rückfluß auf 240° C erhitzt und mit Cresol auf ein Gesamtgewicht von 260 g verdünnt. Es wurde so ein Cresolfirnis aus Poly-(amidimidhydantoin) erhalten, welcher beim Firnissen auf einer Kupferplatte, Vortrocknen bei 150° C während 30 Minuten und Wärmebehandeln während 1 Stunde bei 300° C einen zähen Film ergab.

Beispiel 92

16,8 Gramm (0,085 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 37,0 g (0,1 Mol) N,N'-Bis-äthoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 2,3 g (0,015 Mol) 3,5-Diaminobenzoesäure und 46,0 g (0,215 Mol) Diarylcarbonat wurden in 100 g Cresol aufgelöst, langsam in einem Stickstoffstrom erhitzt und weitere 5 Stunden bei 200° C erhitzt. Die Nebenprodukte Äthanol und Phenol wurden zusammen mit dem Lösungsmittel Cresol abdestilliert und das System wurde auf ein Gesamtgewicht von 180 g konzentriert. Dem erhaltenen Firnis wurden 0,5 g Tetrabutyltitanat zugegeben mit anschließendem Erhitzen auf 200° C, Zugabe von 3,9 g (0,015 Mol) Tris-hydroxyäthylisocyanurat und 1,0 g Tetrabutyltitanat und 30 Minuten Erhitzen unter Rühren bei 200° C. Es wurde so ein rötlich-brauner Firnis erhalten. Der Firnis ergab beim Firnissen auf einer Kupferplatte mit Vortrocknen bei 150° C und Wärmebehandeln bei 300° C einen zähen Überzugsfilm.

Beispiel 93

22,3 Gramm (0,1 Mol) m-Äthoxycarbonylmethylaminobenzoesäure, 17,8 g (0,09 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 21,4 g (0,1 Mol) Diphenylcarbonat wurden einem gemischten Lösungsmittel aus 60 ml Cresol und 30 ml Xylol zugegeben, und es wurde langsam in einem Stickstoffstrom erhitzt. Als die Temperatur 200° C erreichte, wurde das System bei dieser Temperatur unter Rühren 3 Stunden gehalten. Dann wurde das System 30 Minuten weiter auf 240° C erhitzt, um die Nebenprodukte Äthanol und Phenol und

einen Teil des als Lösungsmittel verwendeten Cresols abzudestillieren. Nachdem das System auf ein Gesamtgewicht von 50 g konzentriert wurde, wurde das Erhitzen auf 240°C weitere 3 Stunden unter Rückfluß fortgesetzt. Dann wurden 70 ml ^{Cresol} zur Verdünnung des Systems zugegeben, dem weiter 6,9 g Diphenylcarbonat und 0,5 g Tetrabutyltitanat zugegeben wurden, und wonach unter Rühren 30 Minuten bei 200°C erhitzt wurde, gefolgt von der Zugabe von 1,8 g (0,013 Mol) Pentaerythrit und 30 minütigem Rühren bei 200°C . Es wurde so ein rötlich-brauner Cresolfirnis eines Poly-(amidhydantoinesters) erhalten, der beim Firnissen auf einer Kupferplatte, Vortrocknen bei 150°C während 30 Minuten und Wärmebehandeln bei 300°C einen zähen Überzugsfilm ergab.

Beispiel 94

16,8 Gramm (0,085 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 37,0 g (0,1 Mol) N,N'-Bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, und 4,28 g (0,2 Mol) Diphenylcarbonat wurden 110 ml Cresol zugegeben, und es wurde allmählich in einem Stickstoffstrom erhitzt. Als die Temperatur 200°C erreichte, wurde das System bei dieser Temperatur 5 Stunden unter Rühren belassen. Das als Nebenprodukt während der Reaktion gebildete Äthanol wurde abdestilliert. Es wurden dann 3,2 g eines Polyäthylen-polyphenylen-polyamins (Diamin 57,6 Gew.-%, Triamin 18,3 Gew.-%, Tetramin 11,3 Gew.-%, Pentamin 6,5 Gew.-% und verschiedenes 6,3 Gew.-%; mittleres Molekulargewicht 249) zugegeben, wonach 10 Minuten bei 200°C gerührt wurde. Es wurde so ein rötlich-brauner Cresolfirnis eines Polyhydantoins erhalten, der beim Firnissen auf einer Kupferplatte, Vortrocknen bei 150°C während 1 Stunde und Wärmebehandeln bei 200°C während 30 Minuten und 300°C während 5 Minuten einen zähen Überzugsfilm ergab.

Die in den vorstehenden Beispielen 1, 30, 61 und 92 erhaltenen Polymeren wurden jeweils auf einen elektrischen Draht aufgetragen, um isolierte Drähte zu ergeben. Deren Eigenschaften sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

- 123 -

- 124 -

Tabelle 6

	Bsp. 1	Besp. 30	Bsp. 61	Bsp. 92
Drahtabmessung				
Durchmesser des freien Drahtes (mm)	1,000	1,000	1,000	1,000
Durchmesser des fertigen Drahtes (mm)	1,079	1,082	1,080	1,078
Aussehen	gut	gut	gut	gut
Flexibilitätstest (Mandrel-Maß)	1d OK*	1d OK	1d OK	1d OK
Nadellochtest (Pin hole test) (Nadellöcher auf eine Länge von 5 m)	0	0	0	0
Abriebfestigkeit (wiederholter Kratztest, 600 g Belastung, Schläge)	98	106	89	136
Durchschneide-Temperatur (°C) (cut-through temperature) (1 kg Belastung)	415	375	390	386
Wärmestoßbeständigkeit (heat shock resistance) (270° C x 2 Stunden)	1d OK	1d OK	1d OK	1d OK
Überschlagsspannung Anfangswert (KW/0,1 mm)	11	13,8	12,5	11,9
nach dem Altern während 168 Std. bei 240° C	10,1	11,8	11,2	10,5
Chemische Widerstandsfähigkeit (10 %ige NaOH)	gut	gut	gut	gut

* 1d OK = Keine Rißbildung auf dem überzogenen Draht, wenn dieser in einem solchen Ausmaß gebogen wird, daß die gebogenen Teile ohne ein Medium dazwischen einander berühren.

- 124 -

- 125 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

1.) Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die in ihren Hauptketten Hydantoinringgruppen der Formel (IV) enthalten:



worin R_1 Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet und der Ring mit der Hauptkette des Polymeren über die Bindungen (1) und (3) oder (2) und (3) gebunden ist und jede der Bindungen (2) oder (1), die nicht mit der Hauptkette gebunden ist, an ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest gebunden ist,

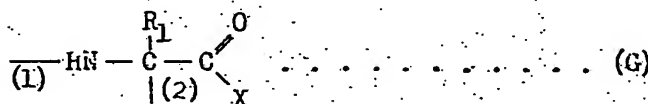
dadurch gekennzeichnet, daß man miteinander umsetzt

(1) polyfunktionelle Glycinderivate (I), enthaltend mindestens einen Glycinrest (G), ausgedrückt durch die Formel (I)



worin Z einen (a+b)-wertigen organischen Rest bedeutet, a eine positive ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und b eine positive ganze Zahl von 0 bis 5 darstellt, wobei (a+b) eine positive ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

A einen Glycinrest der Formel (G) wahlfreien Typs darstellt



509822/0813

- 126 -

worin R_1 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet und X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus $-OR'$, $-SR'$, $-NHR'$ und $-N(R')_2$ (wobei R' ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest darstellt),

der mit der organischen Gruppe (Z) entweder durch die Bindung (1) oder (2) gebunden ist, während die andere Bindung mit einem Wasserstoffatom oder einer einwertigen organischen Gruppe gebunden ist,

und B mindestens eine reaktive Gruppe (B) darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (B-1) der primären Aminogruppe ($-NH_2$),
- (B-2) der Hydroxylgruppe ($-OH$),
- (B-3) der Carboxylgruppe oder Estergruppen davon der Formel $YOOC-$, wobei Y ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

und

- (B-4) der Carbonsäure-anhydridgruppe $\begin{array}{c} O \\ || \\ O \\ / \backslash \\ O \quad O \\ \backslash / \\ O \\ || \\ O \end{array}$, die an zwei

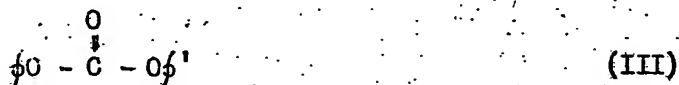
benachbarte Kohlenstoffatome der organischen Gruppe (Z) gebunden ist, und funktionellen Derivatgruppen davon,

(2) in mindestens der gleichzeitigen Anwesenheit einer die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II), wenn die vorstehenden polyfunktionellen Derivate (I) ein anderes (B) als die primäre Aminogruppe (B-1) enthalten, d.h. die reaktiven Gruppen (B-2), (B-3) und/oder (B-4), die sich auf die vorstehende Formel (I) beziehen, wobei die Verbindung mindestens eine funktionelle Gruppe (F), die mit der reaktiven Gruppe zur Reaktion gebracht werden kann, und mindestens eine primäre Aminogruppe ($-NH_2$) enthält,

- 127 -

mit

(3) einem Diarylcarbonat (III) der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' , die gleich oder verschieden sein können, jeweils einen einwertigen aromatischen Rest bedeuten.

2.) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polyfunktionellen Glycinderivate (I) mindestens eine polyfunktionelle Verbindung sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(I-1) polyfunktionellen Verbindungen (I-1) enthaltend mindestens zwei Glycinreste (G), bei denen in der Formel (I) "b" null ist und "a" eine positive ganze Zahl von mindestens 2 darstellt,

(I-2) polyfunktionellen Verbindungen (I-2) enthaltend in ihren Molekülen mindestens einen Glycinrest (G) und mindestens eine primäre Aminogruppe ($-\text{NH}_2$), bei denen in der Formel (I) "A" den Glycinrest (G) und "B" die primäre Aminogruppe darstellen, und

(I-3) polyfunktionellen Verbindungen (I-3) enthaltend in ihren Molekülen mindestens einen Glycinrest (G) und mindestens eine reaktive Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(a) der Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$),

(b) der Carboxylgruppe oder den Estergruppen davon, ausgedrückt durch die Formel $\text{YOOC}-$, wobei Y Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest darstellt, und

(c) der Carbonsäureanhydridgruppe ($\text{O} \begin{array}{c} \text{CO-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO-} \end{array}$), die an

- 127 -

- 128 -

zwei benachbarte Kohlenstoffatome der organischen Gruppe (Z) gebunden ist, und den funktionellen Derivatgruppen davon,

bei denen in der Formel (I) "A" den Glycinrest (G) darstellt und "B" die reaktiven Gruppen außer (B-1).

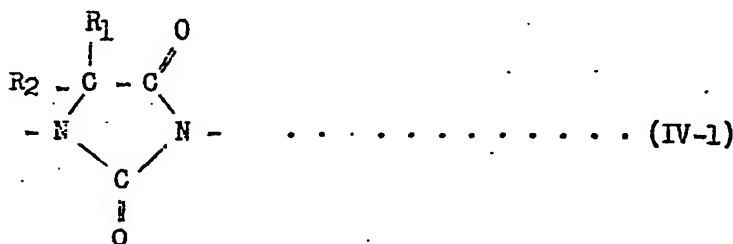
3.) Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die primäre Aminogruppe enthaltende polyfunktionelle Verbindung (II) mindestens eine polyfunktionelle Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(II-1) einem Polyamin (II-1) enthaltend mindestens zwei primäre Aminogruppen ($-\text{NH}_2$),

(II-2) einer Aminohydroxylverbindung (II-2) enthaltend mindestens eine primäre Aminogruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$) und

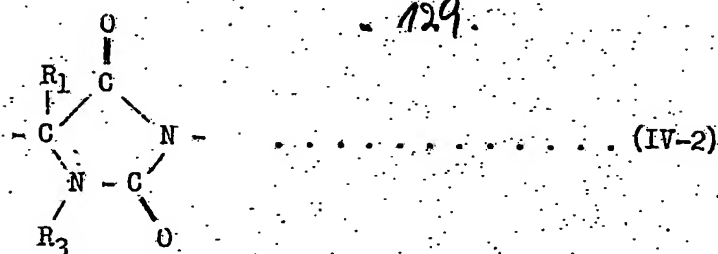
(II-3) Aminocarbonsäurederivaten (II-3) enthaltend mindestens eine primäre Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) und mindestens eine Carboxylgruppe oder Estergruppe, ausgedrückt durch die Formel $\text{YOO}-$, worin Y Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

4.) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 3 zur Herstellung von Polymeren, die in ihren Hauptketten zweiwertige Hydantoinringgruppen enthalten, der Formel



worin R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest bedeuten, oder

129.



worin R_1 die bezüglich der Formel (IV-1) angegebene Bedeutung hat und R_3 Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet,

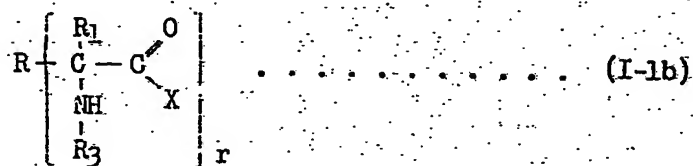
dadurch gekennzeichnet, daß man unter Erwärmen

(1) Glycinderivate der Formel



worin R einen r-wertigen organischen Rest darstellt, R_1 , R_2 und X die vorstehende Bedeutung haben und r eine positive ganze Zahl von 2 - 6 bedeutet,

oder



worin R, R_1 , R_3 , X und r die vorstehende Bedeutung haben,

mit

(2) einem Polyamin (II-1) der Formel



worin R' einen S-wertigen organischen Rest darstellt und S eine positive ganze Zahl von 2 - 6 bedeutet,

- 129 -

- 130 -

und

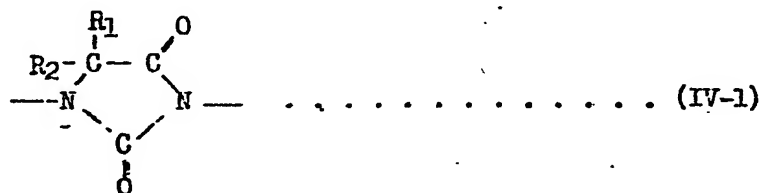
(3) einem Diarylcarbonat der Formel



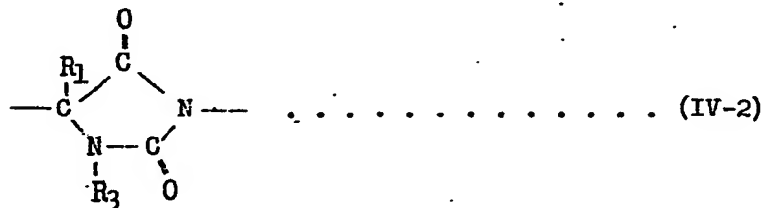
worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben, in einer Molanzahl bzw. Molmenge, die derjenigen von r oder s mindestens gleich ist, die die kleinere von den beiden ist,

umsetzt.

5.) Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 - 3 zur Herstellung von Polymeren, die in ihren Hauptketten divalente Hydantoinringgruppen enthalten, der Formel

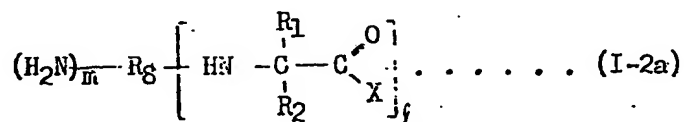


oder



worin R_1 , R_2 und R_3 die vorstehende Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, daß man unter Erwärmen Glycinderivate der Formel

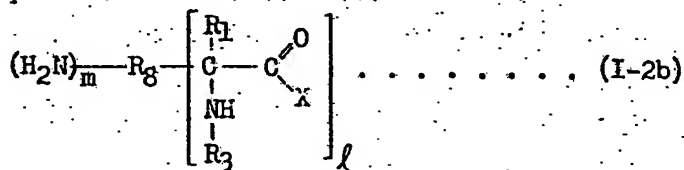


- 130 -

- 131 -

worin R_1 und R_2 die vorstehende Bedeutung haben, R_3 einen $(m+l)$ -wertigen organischen Rest bedeutet, l und m jeweils eine positive ganze Zahl von 1 - 5 darstellen, wobei die Summe von $l + m$ eine positive ganze Zahl von 2 - 6 ist, und X die bezüglich der Formel (G) angegebene Bedeutung hat,

oder der Formel



worin R_1 , R_3 , X , m und l die bezüglich der Formel (I-1a) angegebene Bedeutung haben und R_2 Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet,

mit einem Diarylcarbonat der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' , die gleich oder verschieden sein können, jeweils einen einwertigen aromatischen Rest bedeuten,

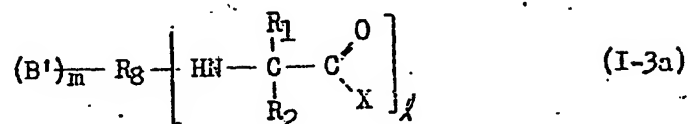
in einer Molanzahl bzw. Molmenge, die derjenigen von l oder m mindestens gleich ist, die die kleinere von den beiden ist (irgendeiner von l oder m , wenn die beiden gleiche Werte besitzen), umgesetzt.

6.) Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 - 3 zur Herstellung von Polymeren, die in ihren Hauptketten zweiwertige Hydantoinringgruppen enthalten, ausgedrückt durch die vorstehenden Formeln (IV-1) oder (IV-2), dadurch gekennzeichnet, daß man unter Erwärmen

- 431 -

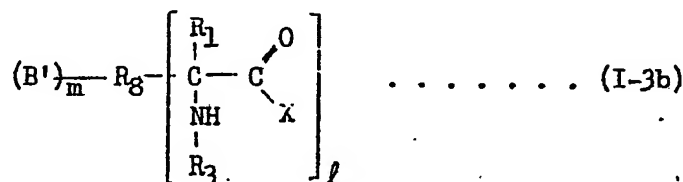
- 132 -

(1) polyfunktionelle Derivate der Formel (I-3a)



worin R_1 , R_2 , R_8 , X , m und l die bezüglich der Formel (I-2a) angegebene Bedeutung haben und B' mindestens eine reaktive Gruppe bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (a) einer Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$),
- (b) einer Carboxylgruppe oder Estergruppen davon der Formel $\text{YOO}-$, wobei Y für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht, und
- (c) einer Carbonsäureanhydridgruppe ($\text{O} \begin{array}{c} \nearrow \text{CO}- \\ \searrow \text{CO}- \end{array}$), die an zwei benachbarte Kohlenstoffatome der organischen Gruppe (R_8) gebunden ist, und den funktionellen Derivatgruppen davon oder der Formel (I-3b)



worin R_1 , R_3 , R_8 , X , m und l die bezüglich der Formel (I-2b) angegebene Bedeutung haben, und

B' die bezüglich der Formel (I-3a) angegebene Bedeutung hat,

mit

(2) mindestens einer die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(II-1) einem Polyamin (II-1) enthaltend mindestens zwei primäre Aminogruppen ($-\text{NH}_2$),

< 133.

(II-2) einer Aminohydroxylverbindung (II-2) enthaltend mindestens eine primäre Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) und mindestens eine Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$) und

(II-3) Aminocarbonsäurederivaten (II-3), enthaltend mindestens eine primäre Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) und mindestens eine Gruppe der Formel



worin Y für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht,

und

(3) einem Diarylcarbonat der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben, in einer Molanzahl bzw. Molmenge, die derjenigen des Glycinrestes, mit "1" in der Formel (I-3a) oder (I-3b) bezeichnet, oder derjenigen der primären Aminogruppe in der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II-1, II-2 oder II-3) mindestens gleich ist, die die kleinere von den beiden ist, umgesetzt.

7.) Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche 1 - 6 zur Herstellung von Copolymeren, die in ihren Hauptketten divalente Hydantoinringgruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer wahlfreien Stufe, jedoch vor Beendigung der Polymerisationsreaktion zur Herstellung der den divalenten Hydantoinring der Formel (IV-1) oder (IV-2) enthaltenden Polymeren unter Verwendung der polyfunktionellen Glycinderivate (I oder I-2a) und des Diarylcarbonats (III) oder der polyfunktionellen Glycinderivate (I oder I-1a, I-2a, I-3a oder I-3b) der die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung (II, II-1, II-2 oder II-3) und des Diarylcarbonats (III)

- 435 -

. 134 .

dem Polymerisationsreaktionssystem zur Copolymerisation eine polyfunktionelle Verbindung (V) zusetzt enthaltend mindestens zwei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

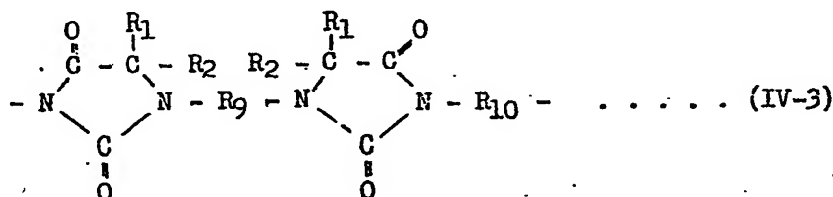
- (a) der Carboxylgruppe und den Estergruppen davon der Formel YOC- , wobei Y für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht,

- (b) der Carbonsäureanhydridgruppe $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$, die an zwei

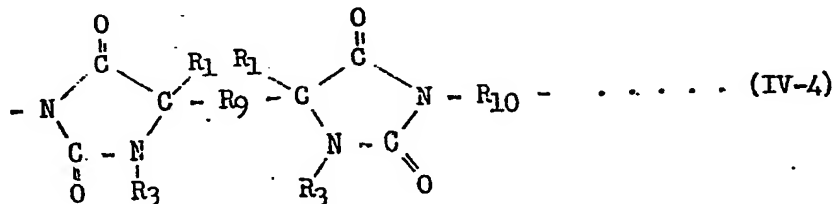
benachbarte Kohlenstoffatome gebunden ist und den funktionellen Derivatgruppen davon, und

- (c) der Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$).

8.) Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen linearen, Hydantoinring-enthaltenden Polymeren gemäß den Ansprüchen 1 oder 4, die die sich wiederholende Struktureinheit der Formel (IV-3)



oder der Formel (IV-4)

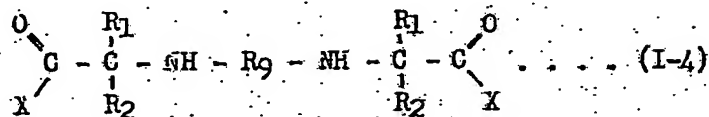


enthalten, worin

R_1 , R_2 und R_3 die vorstehende Bedeutung haben und R_9 und R_{10} , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine zweiwertige organische Gruppe stehen,

dadurch gekennzeichnet, daß man unter Erwärmen

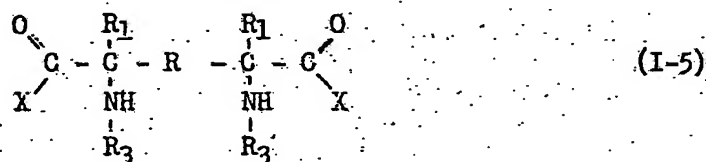
- (1) die Bis-glycinderivate der Formel (I-4)



worin R_1 , R_2 und X die bezüglich der Formel (I-1a) angegebene Bedeutung haben und

R_9 einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet,

oder der Formel (I-5)

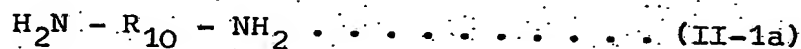


worin R_1 , R_3 und X die bezüglich der Formel (I-1b) angegebene Bedeutung haben und

R_9 die bezüglich der Formel (I-4) angegebene Bedeutung hat.

mit

- (2) einem Diamin (II-1a) der Formel



worin R_{10} einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet und

- (3) dem Diarylcarbonat der Formel

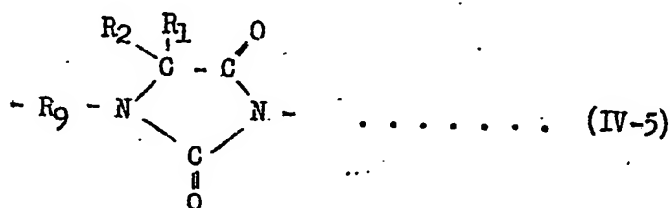


- 135 -

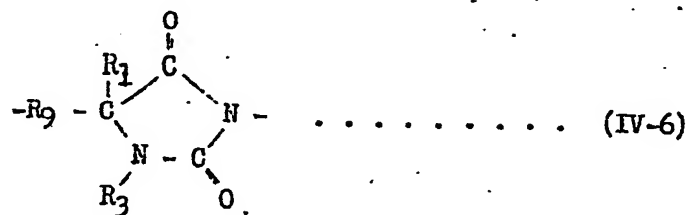
- 136 -

worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben,
umsetzt.

9.) Verfahren zur Herstellung im wesentlichen linearer Hydan-
toinring-enthaltender Polymere gemäß Anspruch 1, die aus sich
wiederholenden Struktur-Einheiten zusammengesetzt sind, der
Formel (IV-5).

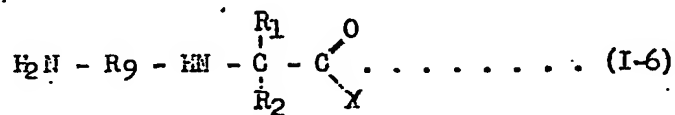


oder



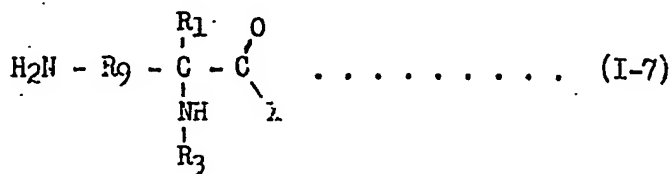
worin R_1 , R_2 , R_3 und R_9 die vorstehende Bedeutung
haben,

dadurch gekennzeichnet, daß man unter Erwärmen Glycinderivate
der Formel (I-6)



worin R_1 , R_2 , R_9 und X die bezüglich der Formel (I-4)
angegebene Bedeutung haben

oder der Formel (I-7)



- 136 -

. 137 .

worin R_1, R_3, R_9 und X die bezüglich der Formel (I-5) angegebene Bedeutung haben,

mit einer dazu mindestens äquimolaren Menge des Diarylcarbonats der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben, umgesetzt.

10.) Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen linearen Hydantoinring-enthaltenden Copolymeren gemäß den Ansprüchen 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsteilnehmer bei gleichzeitiger Anwesenheit einer difunktionellen Verbindung (V-1) der Formel



umgesetzt werden,

worin Q' einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet, D mindestens eine reaktive Gruppe darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(a) der Carboxylgruppe oder den Derivatgruppen davon der Formel $YOC-$, wobei Y für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht, und

(b) der Carbonsäureanhydridgruppe $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ O - C - \\ \parallel \\ O \end{array}$, die an zwei

benachbarte Kohlenstoffatome der zweiwertigen organischen Gruppe (S) gebunden ist, und den funktionellen Derivatgruppen davon,

- 127 -

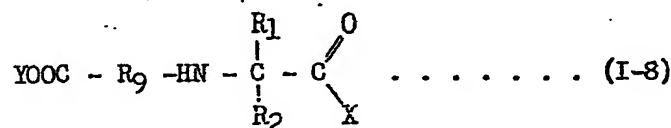
und

- 138 -

E mindestens ein Bestandteil darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der vorstehenden (a) Carboxylgruppe und den funktionellen Derivatgruppen davon, (b) der Carbonsäureanhydridgruppe und den funktionellen Derivaten davon und (c) der Hydroxylgruppe (-OH).

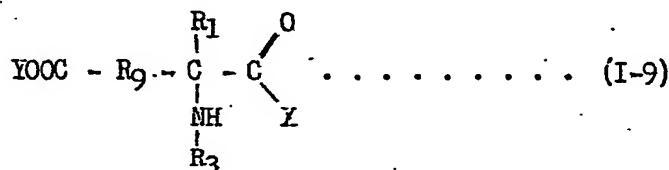
11.) Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen linearen Hydantoinring enthaltenden Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

(1) die Glycinderivate der Formel (I-8)



worin R_1 , R_2 , R_9 , Y und X die vorstehende Bedeutung haben,

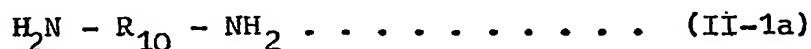
oder der Formel (I-9)



worin R_1 , R_3 , R_9 , Y und X die vorstehende Bedeutung haben,

mit

(2) mindestens einer die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus dem Diamin der Formel



worin R_{10} einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet und der Aminohydroxylverbindung der Formel



509822/0813

- 138 -

139.

worin R_{10} die bezüglich der Formel (II-1a) angegebene Bedeutung hat,

und dem Diarylcarbonat der Formel (III)

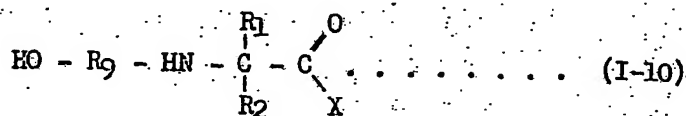


worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben,

umsetzt.

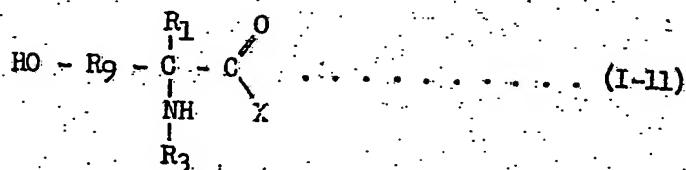
12.) Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen linearen Hydantoinring enthaltenden Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

(1) die Glycinderivate der Formel (I-10)



worin R_1 , R_2 , R_9 und X die vorstehende Bedeutung haben

oder der Formel (I-11)



worin R_1 , R_3 , R_9 und X die vorstehende Bedeutung haben,

mit

(2) einer die primäre Aminogruppe enthaltenden polyfunktio-
nellen Verbindung der Formel (II-3a)



oder



- 129 -

140.

worin Y und R₁₀ die vorstehende Bedeutung haben und (3) dem Diarylcarbonat der Formel (III)



worin ϕ und ϕ' die vorstehende Bedeutung haben,

umsetzt.

13.) Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen linearen Hydantoinring enthaltenden Copolymeren gemäß den Ansprüchen 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsteilnehmer in gleichzeitiger Anwesenheit mindestens einer difunktionellen Verbindung miteinander zur Reaktion gebracht werden, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (i) einer organischen Dicarbonsäure und den funktionellen Derivaten davon,
- (ii) einem organischen Dicarbonsäure-monoanhydrid und den funktionellen Derivaten davon,
- (iii) einem organischen Tetracarbonsäure-dianhydrid und den funktionellen Derivaten davon,
- (iv) einer organischen Hydroxycarbonsäure und den funktionellen Derivaten davon und
- (v) einem organischen Monohydroxy-dicarbonsäureanhydrid und den funktionellen Derivaten davon.

14.) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsreaktion unter Erwärmen des Systems auf Temperaturen im Bereich von 100 - 400°C durchgeführt wird.

15.) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, daß die in ihren Hauptketten Hydantoinringe enthaltenden Polymeren Intrinsic-Viskositäten bzw. grundmolare Vis-

- 140 -

. 141 .

kositäten (η inh.) zwischen 0,1 und 2 aufweisen, gemessen an einer Lösung von 0,5 g des Polymeren in 100 ml m-Kresol oder N-Methylpyrrolidon bei 30°C.

.....